
22102016466

ABRÉGÉ

DE CHIMIE

Corbeil. — Typ. et stér. de Crété.

ABRÉGÉ
DE CHIMIE

PAR MM.

J. PELOUZE ET E. FREMY

Membres de l'Institut

SIXIÈME ÉDITION

REVUE ET CORRIGÉE

II

Métaux et Métallurgie

PARIS

VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

MDCCCLXIX

MÉTAUX

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX.

Tous les métaux sont solides à la température ordinaire, à l'exception du mercure, qui est liquide.

La plupart des métaux possèdent un éclat caractéristique, qu'ils perdent quand on les amène à un grand état de division, et donnent alors des poudres qui sont ordinairement noires ou grises et redeviennent brillantes lorsqu'on les frotte avec un corps dur.

Les métaux pris en masse sont tous opaques, mais la lumière peut les traverser s'ils sont réduits en feuilles d'une grande minceur. C'est ainsi qu'une feuille d'or battu paraît verte quand on la place entre l'œil et la lumière.

La couleur ordinaire des métaux est le blanc plus ou moins gris ; on peut modifier singulièrement ces apparences, en faisant réfléchir plusieurs fois un même faisceau de rayons lumineux sur la surface d'un même métal, comme l'a montré M. Bénédict Prévost. On trouve ainsi que l'argent est jaune, l'or rouge et le cuivre écarlate ; on s'explique ce phénomène, si l'on remarque que les rayons lumineux tombant sur un métal y sont en partie absorbés, en partie réfléchis ; ce sont ces derniers qui nous donnent, en arrivant à l'œil, la sensation de la couleur des corps. Par des réflexions multiples d'un même faisceau, on élimine la lumière blanche mélangée à la lumière réfléchie, et celle-ci apparaît alors avec sa nuance particulière.

Les métaux sont en général inodores ; cependant l'étain, le cuivre, le fer, le plomb, exhalent une odeur désagréable, surtout quand on les frotte avec la main.

Quelques métaux ont une saveur particulière et désagréable, le fer et l'étain, par exemple.

Les métaux sont plus lourds que l'eau, à l'exception toutefois du potassium, du sodium et de quelques autres métaux des deux premières sections : l'écrouissage augmente ordinairement leur densité. Nous donnons, dans le tableau suivant, la densité des principaux métaux.

DENSITÉ DES PRINCIPAUX MÉTAUX.

Platine	laminé	22,069	Cuivre rouge fondu	8,788
Platine	passé à la filière	21,041	Molybdène	8,615
Platine	forgé	20,336	Cadmium	8,604
Or	forgé	19,361	Nickel fondu	8,279
Or	fondu	19,258	Zinc fondu	7,861
Tungstène		17,600	Cobalt fondu	7,811
Iridium		21,150	Fer en barre	7,788
Mercure		13,598	Manganèse	7,500
Thallium		11,862	Étain fondu	7,291
Ruthénium fondu		11,400	Fer fondu	7,207
Plomb fondu		11,352	Antimoine fondu	6,712
Palladium fondu		11,300	Chrome	5,900
Rhodium fondu		12,100	Titane	5,300
Argent fondu		10,474	Aluminium	2,560
Osmium		21,300	Sodium	0,972
Bismuth fondu		9,822	Potassium	0,865
Cuivre en fil		8,878	Lithium	0,598

La dureté des métaux est très-variable ; quelques-uns, comme le plomb, l'étain, sont très-mous ; d'autres, comme le fer, l'antimoine, sont fort durs ; la présence de petites quantités de carbone, de silicium, d'arsenic, de phosphore, augmente la dureté des métaux.

La *ductilité* est la propriété dont jouissent les métaux de s'allonger en fils, lorsqu'on les étire en les passant à la filière.

La *malléabilité* est la propriété que possèdent les métaux de se réduire en feuilles minces par l'action du marteau du laminoir. Les métaux ou les alliages qui ont subi l'action du marteau, de la filière ou du laminoir, deviennent presque toujours durs et cassants ; pour continuer à les réduire en fils ou en lames, il faut les recuire de temps en temps, c'est-à-dire les chauffer au rouge et les laisser refroidir lentement. Les métaux sont différemment ductiles et malléables ; nous classerons ici les principaux métaux d'après leur ductilité et leur malléabilité.

ORDRE DE DUCTIBILITÉ.	ORDRE DE MALLÉABILITÉ.
Or.	Or.
Argent.	Argent.
Platine.	Cuivre.
Fer.	Étain.
Cuivre.	Platine.
Zinc.	Plomb.
Étain.	Zinc.
Plomb.	Fer.

La malléabilité et la ductilité sont en général augmentées par la chaleur.

La *ténacité* est la force qui s'oppose à la rupture ; cette propriété est très-variable pour les différents métaux.

On compare les métaux, sous le rapport de la ténacité, en évaluant les poids qui déterminent la rupture des fils de même diamètre.

Des fils métalliques de 2 millimètres de diamètre se rompent sous les poids suivants :

	k		k
Fer	249,159	Or	68,216
Cuivre	137,399	Étain	24,200
Platine	124,000	Zinc	12,710
Argent	85,062	Plomb	9,000

Quand les métaux sont élastiques et sonores, ces propriétés sont d'autant plus développées qu'ils ont plus de dureté. Cette remarque paraît s'étendre aux alliages : ainsi le bronze, formé de cuivre et d'étain, est plus dur et aussi plus sonore que chacun de ces métaux.

La cassure présente différents aspects importants à considérer dans les métaux, car ils permettent souvent de les distinguer les uns des autres. Ainsi la cassure est *lamelleuse* dans le bismuth, l'antimoine ; *grenue* dans l'étain, etc.

Les métaux peuvent affecter des *formes cristallines* bien définies, qui sont, en général, l'octaèdre, le cube ou les formes qui en dérivent. Quelques métaux, comme l'antimoine, cristallisent en rhomboèdres.

Les métaux sont de tous les corps simples ceux qui conduisent le mieux la chaleur et l'électricité. L'inégale conductibilité des métaux pour la chaleur est importante à connaître pour certaines opérations; pour la distillation des liquides par exemple : le métal le plus conducteur échauffe le [plus rapidement la liqueur.

Les métaux peuvent être rangés dans l'ordre suivant par rapport à la conductibilité pour la chaleur :

Argent	1000	Fer	119
Cuivre	736	Plomb	85
Or	532	Platine	84
Zinc	193	Bismuth	18
Étain	145		

(MM. Wiedemann et Franz.)

L'inégale conductibilité pour l'électricité présente aussi un grand intérêt depuis l'extension de la télégraphie ; elle explique pourquoi on préfère le cuivre au fer chaque fois qu'on n'a pas besoin d'une très-grande ténacité, comme pour les fils des sonneries électriques employées dans les appartements.

On a classé ainsi les différents métaux d'après leur conductibilité électrique :

Cuivre	10000	Fer	1580
Or	9360	Étain	1550
Argent	7360	Plomb	830
Zinc	2850	Mercure	345
Platine	1880	Potassium	133

(M. Becquerel.)

La fusibilité des métaux est très-variable. Les uns, comme le plomb, l'étain, fondent bien au-dessous du rouge ; d'autres, comme le platine, le rhodium, l'iridium, ne fondent qu'à la chaleur d'une pile énergique ou du chalumeau à gaz oxygène

et hydrogène, ou encore au foyer d'une lentille de grandes dimensions.

Le tableau suivant donne l'ordre de fusibilité des principaux métaux :

Mercure	— 39°	Manganèse. Entre la fonte et le fer.	
Potassium	+ 55	Nickel. Id.	
Sodium	90	Fer forgé	2118°
Étain	230	Palladium	Presque infusibles, s'agglomérant seulement à un feu de forge violent.
Bismuth	264	Molybdène	
Plomb	332	Uranium	
Cadmium	360	Tungstène	
Zinc	410	Chrome	
Antimoine	432	Titane	
Argent	1000	Cérium	Infusibles au feu de forge le plus violent ; fusibles au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.
Cuivre	1092	Osmium	
Or	1250	Iridium	
Fonte grise	1587	Rhodium	
Acier. Entre la fonte et le fer.		Platine	

Volatilité. — Plusieurs métaux sont assez volatils pour qu'on puisse utiliser cette propriété pour les extraire de leurs minerais ou pour les séparer des autres métaux. Tels sont le mercure, le cadmium, le potassium, le sodium, le magnésium et le zinc.

Le mercure bout à	360°	Le sodium bout au rouge.	
Le cadmium, à	860	Le zinc, à	1040°
Le potassium, au rouge.		Le magnésium, vers	1040°

D'autres, comme le plomb, l'argent et l'or, sont sensiblement volatils quand on les chauffe au-dessus de leur point de fusion ; il en résulte souvent dans la pratique une perte notable, mais ils ne peuvent néanmoins être distillés. Il n'est aucun métal qui soit absolument fixe, le platine lui-même a pu être volatilisé (H. Sainte-Claire Deville).

ACTION DE L'OXYGÈNE, DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE ET DE L'EAU SUR LES MÉTAUX.

Quelques métaux, comme le potassium, le sodium, absorbent l'oxygène à la température ordinaire ; mais la plupart des métaux ne sont oxydés qu'à l'aide d'une température plus élevée. D'autres métaux, tels que l'or, le platine, le palladium, l'iridium, n'absorbent l'oxygène à aucune température.

L'air sec agit sur les métaux comme l'oxygène, mais avec moins d'énergie ; l'air humide les oxyde plus rapidement que l'air sec ; il se forme alors des oxydes qui sont ordinairement hydratés et carbonatés.

Plusieurs métaux peuvent décomposer l'eau à la température ordinaire, comme le potassium et le sodium ; d'autres, comme le fer, l'étain, l'antimoine, etc., n'agissent sur l'eau qu'à une température voisine du rouge. Certains métaux, tels que l'or, le

platine, n'exercent aucune action sur l'eau, même sous l'influence d'une température rouge.

Les acides déterminent quelquefois la décomposition de l'eau par les métaux ; l'oxygène de l'eau s'unit, dans ce cas, au métal pour former un oxyde qui se combine avec l'acide, tandis que l'hydrogène se dégage. Certains acides, comme l'acide azotique, l'acide sulfurique concentré, peuvent même céder une partie de leur oxygène aux métaux.

CLASSIFICATION DES MÉTAUX.

La meilleure classification des métaux a été proposée par Thenard : nous l'adopterons, sauf les modifications introduites par M. Regnault, qui, du reste, laisse subsister entièrement les bases de la classification de Thenard.

Les métaux sont classés en six sections d'après leur degré d'affinité pour l'oxygène.

Cette affinité est constatée :

1° Par l'action que l'oxygène exerce sur les métaux ;

2° Par l'action de la chaleur sur les oxydes, et par la réduction plus ou moins facile de ces oxydes ;

3° Par la décomposition que les métaux font éprouver à l'eau directement ou en présence des acides.

Première section. — *Potassium, sodium,* * *lithium,* * *rubidium,* * *cæsium,* * *thallium,* * *baryum,* * *strontium, calcium.*

Ces métaux absorbent l'oxygène à une basse température : leurs oxydes résistent à la température la plus élevée et ne sont décomposés que très-difficilement par les corps avides d'oxygène. Ils décomposent l'eau à froid en dégageant de l'hydrogène.

Deuxième section. — *Aluminium, magnésium,* * *glucinium,* * *zirconium,* * *thorium,* * *yttrium,* * *cérium,* * *lanthane,* * *didyme, manganèse,* * *uranium,* * *niobium,* * *erbium,* * *terbium.*

La plupart de ces métaux absorbent l'oxygène à une température peu élevée ; leurs oxydes sont en général aussi difficiles à réduire que les précédents. Mais ces métaux ne décomposent l'eau qu'entre 100 et 200°, et quelquefois seulement au rouge sombre.

Troisième section. — *Fer,* * *nickel,* * *cobalt,* * *zinc,* * *cadmium,* * *chrome,* * *vanadium.*

Ces métaux n'absorbent l'oxygène qu'à une température assez élevée ; leurs oxydes, indécomposables par la chaleur, sont facilement réduits par l'hydrogène, le charbon, l'oxyde de carbone. Ces métaux ne décomposent l'eau qu'au rouge ou à la température ordinaire en présence des acides.

Quatrième section. — *Étain,* * *tungstène,* * *molybdène,* * *osmium,* * *tantale,* * *titane, antimoine.*

Ces métaux se distinguent des précédents en ce qu'ils ne décomposent pas l'eau en présence des acides, bien qu'ils la décomposent au rouge. Mais comme ils ont une grande tendance

à s'acidifier, ils décomposent l'eau en présence des bases énergiques, comme la potasse.

Cinquième section. — *Bismuth, plomb, cuivre.*

Ces métaux ne décomposent la vapeur aqueuse que lentement et à une température très-élevée; leurs oxydes ne sont pas réduits par la chaleur.

Sixième section. — *Mercure, argent, * rhodium, * palladium, * ruthénium, platine, or.*

Cette section comprend les métaux appelés *nobles*, qui ne décomposent pas l'eau, et dont les oxydes sont réduits par la chaleur.

On peut remarquer que les métaux de la première section forment les bases les plus énergiques; ceux de la seconde donnent des bases moins énergiques, et quelques-uns, des acides. Dans la troisième on trouve, parmi les oxydes d'un même métal, des bases et des acides; la quatrième donne surtout des acides.

Les métaux sont quelquefois divisés:

1° *En métaux alcalins :* potassium, sodium, * lithium, * rubidium, * cœsium, * thallium;

2° *En métaux alcalino-terreux :* calcium, baryum, * strontium ;

3° *En métaux terreux :* aluminium, magnésium, * glucinium, * zirconium, * yttrium, * erbium, * terbium, * thorium, * niobium, * cérium, * lanthane, * didyme;

4° *En métaux proprement dits :* manganèse, fer, * chrome, zinc, * cadmium, * cobalt, * nickel, étain, * titane, antimoine, bismuth, plomb, cuivre, * uranium, * molybdène, * vanadium, * tungstène, * tantale, mercure, argent, or, platine, * osmium, * iridium, * rhodium, * palladium, * ruthénium.

Alliages. — On donne le nom d'*alliages* aux produits qui résultent de la combinaison ou du mélange de plusieurs métaux.

Les métaux manifestent souvent beaucoup d'affinité les uns pour les autres. Le mercure se combine à la température ordinaire avec un grand nombre de métaux. Quand on plonge du platine en feuilles minces dans de l'étain en fusion, il se produit un grand dégagement de chaleur: il en est de même lorsqu'on mêle du cuivre et du zinc qu'on a d'abord fondus séparément.

Les métaux peuvent former des combinaisons à proportions définies. Ainsi, quand on fait fondre de l'étain et du plomb mélangés en proportions quelconques et qu'on suit la marche d'un thermomètre plongé dans le bain métallique, on observe que la température s'abaisse peu à peu, et reste toujours stationnaire à 187°. Ce point fixe correspond à la solidification d'un alliage qui peut être représenté par la formule $PbSn^3$, on connaît aussi les alliages $ZnSn^3$, $BiSn^3$, $PbBi^3$. (M. Rudberg.) Des expériences analogues ont été faites sur les alliages ternaires de zinc, d'étain et de plomb; on a obtenu un alliage défini $ZnSn^3$, $2PbSn^3$ qui se solidifie à 168°.

Le plus souvent les alliages doivent être considérés comme des mélanges de différents métaux, en excès plus ou moins considérable, avec des combinaisons définies formées par ces

mêmes métaux. Ces combinaisons (ou même les métaux isolés lorsque leurs points de fusion sont très-éloignés des autres), se séparent pendant le refroidissement du bain métallique et se solidifient successivement en se superposant d'après l'ordre de leurs densités. Ce phénomène est connu sous le nom de *liquation* : on le met quelquefois à profit pour opérer la séparation des métaux, et notamment celle du plomb et de l'argent. Il est souvent très-difficile d'obtenir des alliages homogènes, à cause des phénomènes de liquation. Aussi, l'analyse accuse-t-elle des différences souvent assez grandes entre les diverses parties d'un même alliage.

Il en est de même pour les composés dans lesquels il entre du mercure et qu'on désigne sous le nom d'*amalgames;* ce sont des composés définis délayés dans un excès de mercure.

Les propriétés physiques des alliages participent en général de celles des métaux qui les composent.

La densité d'un alliage est rarement égale à la densité moyenne des éléments dont il est formé; on ne peut guère citer que les alliages de cuivre et de bismuth, pour lesquels cette égalité existe. On observe une augmentation de volume quand on fait fondre : l'or avec le cuivre, le fer avec l'étain; le platine avec le plomb, etc. Il se produit au contraire une diminution de volume quand on fait fondre : l'or avec l'argent, le plomb, le bismuth, le zinc; l'argent avec le cuivre, le plomb, l'étain, le bismuth, le zinc, l'antimoine (Kraft et Gellert).

Le point de fusion d'un alliage est toujours inférieur à celui du métal le moins fusible et très-souvent à celui du métal le plus fusible qui entre dans la composition de l'alliage.

Les propriétés chimiques des alliages se composent de l'ensemble des propriétés chimiques de leurs éléments. Cependant les alliages formés par des métaux dont les oxydes peuvent se combiner entre eux s'oxydent bien plus rapidement que les métaux isolés; ainsi l'alliage de 3 parties de plomb et 1 partie d'étain s'enflamme au contact de l'air quand on le chauffe au rouge sombre et se transforme en potée d'étain (mélange d'oxydes de plomb et d'étain).

Les alliages se préparent le plus souvent par l'action directe des métaux les uns sur les autres.

COMPOSITION DES PRINCIPAUX ALLIAGES.

Monnaies d'or	Or	900
	Cuivre	100
Monnaies d'argent	Argent	900
	Cuivre	100
Vaisselle et bijouterie d'or	Or	750 à 920
	Cuivre	250 à 80
Vaisselle d'argent	Argent	950
	Cuivre	50
Bijoux d'argent	Argent	800
	Cuivre	200
Bronze d'aluminium	Cuivre	90 à 95
	Aluminium	10 à 5

Bronze des monnaies et des médailles	Cuivre	94 à 96
	Etain	4 à 6
	Zinc	1 à 0,5
Bronze des canons	Cuivre	100
	Étain	11
Bronze des cloches	Cuivre	78
	Étain	22
Bronze des tamtams et cymbales	Cuivre	80
	Étain	20
Laiton	Cuivre	65
	Zinc	35
Maillechort	Cuivre	50
	Zinc	25
	Nickel	25
Caractères d'imprimerie	Plomb	80
	Antimoine	20
Chrysocale	Cuivre	90
	Zinc	10
Métal anglais	Étain	100
	Antimoine	8
	Bismuth	1
	Cuivre	4
Mesures pour les liquides	Étain	82
	Plomb	18
Soudure des plombiers	Étain	66
	Plomb	33
Alliage des potiers d'étain (vaisselle et robinets)	Étain	92
	Plomb	8

GÉNÉRALITÉS SUR LES OXYDES MÉTALLIQUES.

On donne ce nom aux composés binaires formés par la combinaison des métaux avec l'oxygène.

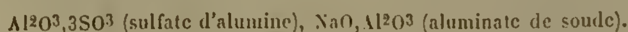
Les oxydes peuvent être divisés en cinq classes, savoir :

1° Les oxydes basiques;
2° Les oxydes acides (acides métalliques);
3° Les oxydes neutres ou indifférents;
4° Les oxydes salins.
5° Les *oxydes singuliers.*

Les *oxydes basiques* se combinent avec les acides. Ceux qui appartiennent aux métaux de la première section ont la propriété de neutraliser les acides, de verdir le sirop de violettes et de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides.

Les *oxydes acides* possèdent les propriétés des acides, neutralisent les bases, forment avec elles des sels, et rougissent souvent la teinture de tournesol.

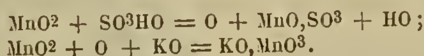
Les *oxydes indifférents* sont ceux qui se combinent tantôt avec les acides, tantôt avec les bases pour former des sels : l'alumine est dans ce cas; exemple :


$Al^2O^3,3SO^3$ (sulfate d'alumine), NaO,Al^2O^3 (aluminate de soude).

Les *oxydes salins* sont ceux qui résultent de la combinaison de

deux oxydes d'un même métal, l'un fonctionnant comme acide, l'autre comme base : ainsi, l'oxyde rouge de manganèse Mn^3O^4 peut être considéré comme une combinaison de Mn^2O^3 et de MnO; dans ce cas, Mn^2O^3 joue le rôle d'acide. De même l'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4 peut être représenté par Fe^2O^3, FeO; le sesqui-oxyde de fer fonctionne alors comme acide. Le minium $Pb^3O^4 = PbO^2,2PbO$ est une combinaison d'acide plombique PbO^2 et de protoxyde de plomb PbO.

Les *oxydes singuliers* ne se combinent jamais ni avec les acides, ni avec les bases; ordinairement ils se transforment en bases quand on leur enlève de l'oxygène, et en acides quand on leur en ajoute. Ex :



$$MnO^2 + SO^3HO = O + MnO,SO^3 + HO;$$
$$MnO^2 + O + KO = KO,MnO^3.$$

Action de la chaleur sur les oxydes. — Les oxydes des métaux de la sixième section perdent leur oxygène et sont ramenés à l'état métallique par l'action de la chaleur.

Aucun des autres oxydes n'est réduit complétement par la chaleur, mais certains acides métalliques, comme les acides chromique, permanganique, plombique, quelques peroxydes, comme ceux de manganèse, de cuivre, perdent une partie de leur oxygène lorsqu'on les chauffe.

Les oxydes métalliques sont d'ailleurs presque tous fixes. La plupart ne fondent qu'à une température très-élevée.

Action de la pile. — Tous les oxydes, à l'exception des oxydes terreux, peuvent être décomposés par la pile. Lorsqu'on met un oxyde en contact avec les deux pôles d'une pile énergique, on voit bientôt le métal réduit apparaître au pôle négatif.

Quand le métal peut s'amalgamer, on facilite la décomposition de l'oxyde en se servant du mercure : on donne à l'oxyde légèrement humecté la forme d'une coupelle, que l'on remplit de mercure. Cette coupelle est mise sur une plaque métallique, qui communique avec le pôle positif de la pile, tandis que le pôle négatif plonge dans le mercure : on obtient, au bout d'un certain temps, un amalgame qui, par la distillation, donne le métal de l'oxyde.

Action de l'oxygène. — Plusieurs oxydes absorbent l'oxygène lorsqu'ils sont en contact avec ce gaz ou avec l'air, soit à la température ordinaire, soit à une température élevée : tels sont les protoxydes de potassium, de sodium, de baryum, de fer, de manganèse, d'étain, de cuivre, de plomb, etc.

Les hydrates de protoxyde de fer, de manganèse, d'étain, de cuivre, absorbent rapidement l'oxygène de l'air, et se changent en de nouveaux oxydes qui ont pour formules : Fe^2O^3; Mn^2O^3; SnO^2; CuO.

Action de l'hydrogène. — L'hydrogène réduit, sous l'in-

fluence de la chaleur, les oxydes des quatre dernières sections; il faut excepter cependant les oxydes de manganèse, de chrome et quelques autres.

L'hydrogène ramène à l'état de protoxydes les peroxydes des deux premières sections, ainsi que le peroxyde de manganèse.

Certains oxydes, surtout ceux de la dernière section, sont réduits par l'hydrogène à une température peu élevée.

Le sesquioxyde de fer, réduit de cette façon, donne du fer pulvérulent tellement avide d'oxygène, que, projeté dans l'air, il s'enflamme : c'est le fer *pyrophorique* obtenu pour la première fois par Magnus.

Les oxydes réduits par l'hydrogène laissent toujours le métal pur : c'est ainsi que l'on prépare souvent les métaux dans les laboratoires.

Action du carbone. — Le carbone réduit, à une température plus ou moins élevée, les oxydes métalliques, excepté les oxydes terreux ou ceux de la deuxième section, et les oxydes alcalino-terreux.

Le carbone, en agissant sur les oxydes, peut produire de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, suivant la quantité de carbone employée et l'affinité du métal pour l'oxygène. Si l'oxyde est facile à réduire, comme les oxydes de cuivre et d'argent, on obtient toujours de l'acide carbonique. Si la réduction ne s'opère qu'à une température très-élevée, et si le charbon est en excès, il se produit de l'oxyde de carbone. Lorsque la réduction a lieu à une température voisine du rouge, on obtient à la fois de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique. L'expérience peut se faire au moyen de l'appareil représenté fig. 84.

On se sert du charbon dans les exploitations métallurgiques pour extraire les métaux de leurs oxydes. Le charbon produit, en brûlant, la chaleur nécessaire à la réduction et enlève en même temps l'oxygène de l'oxyde qu'il transforme en oxyde de carbone ou en acide carbonique. Les métaux retirés de leurs oxydes par le charbon retiennent ordinairement une petite quantité de carbone. Le fer, par exemple, obtenu dans les hauts fourneaux, peut contenir depuis 2 jusqu'à 6 centièmes de carbone. Le manganèse et le chrome, réduits par le charbon dans un creuset brasqué, c'est-à-dire revêtu intérieurement d'une couche de charbon en poudre, retiennent aussi du carbone.

Action du chlore. — Le chlore sec décompose la plupart des oxydes et produit des chlorures métalliques en se substituant à l'oxygène des oxydes; l'alumine n'est décomposée par le chlore que sous l'influence du charbon et à une température rouge. Il en est de même de la glucine, de la thorine et de l'yttria.

Lorsqu'on soumet les oxydes alcalins et alcalino-terreux à l'action du chlore en présence de l'eau, il se produit, suivant la concentration des liqueurs et la quantité de chlore employée,

des chlorures métalliques, et en même temps des chlorates ou des hypochlorites.

Vers 100°, la potasse et la soude monohydratées perdent leur

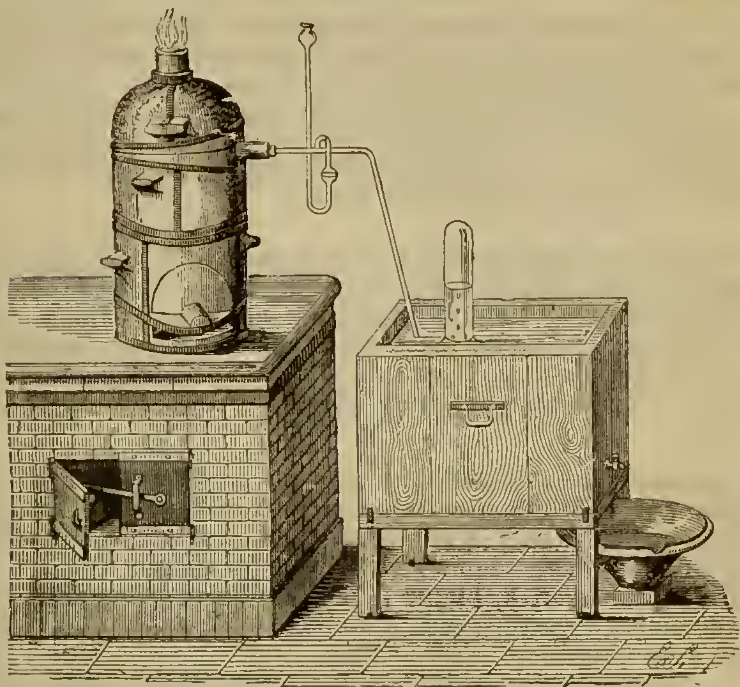
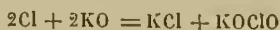


Fig. 84.

oxygène sous l'influence du chlore, et se transforment en chlorures de potassium et de sodium.

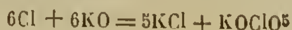
L'action du brome et de l'iode sur les oxydes est la même que celle du chlore.

Si le chlore agit en présence de l'eau et si la base est énergique, il se produit un chlorure, et l'affinité de la base pour les acides détermine la formation d'un acide, qui est l'acide hypochloreux quand la solution alcaline est faible et froide :



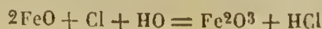
$$2Cl + 2KO = KCl + KOClO$$

qui est l'acide chlorique lorsque la liqueur est concentrée ou chaude :



$$6Cl + 6KO = 5KCl + KOClO^5$$

Si la base est faible, elle se peroxyde par l'action décomposante du chlore sur l'eau :



$$2FeO + Cl + HO = Fe^2O^3 + HCl$$

Action du soufre. — Le soufre agit en général, à une température élevée, sur les deux éléments des oxydes, et produit des sulfures métalliques et de l'acide sulfureux ou de l'acide sulfurique.

Cette réaction est souvent accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière. Les seuls oxydes qui ne soient pas attaqués par le soufre sont les bases terreuses.

La potasse, la soude, la baryte, la chaux qu'on chauffe légèrement avec du soufre, forment des polysulfures et des hyposulfites $3KO + 12S = 2KS^5 + KO, S^2O^2$, ou des polysulfures et des sulfates, si la température est élevée.

Action du phosphore. — Le phosphore agit, sous l'influence de la chaleur, sur presque tous les oxydes et produit un mélange de phosphate et de phosphure. Si la réaction se passe en présence de l'eau, on obtient avec les oxydes alcalins et alcalino-terreux un mélange de phosphate et d'hypophosphite, et il se dégage des phosphures d'hydrogène mêlés d'hydrogène libre.

Action des métaux. — Quelques oxydes peuvent être complétement réduits par certains métaux qui s'emparent de tout l'oxygène de l'oxyde, en éliminent le métal et se combinent souvent avec le métal réduit pour former un alliage.

D'autres fois on n'obtient qu'une réduction incomplète et un oxyde moins oxygéné que le premier, qui reste libre ou se combine avec l'oxyde qui s'est formé.

Le potassium et le sodium, qui ont une grande affinité pour l'oxygène, décomposent presque tous les oxydes métalliques.

Préparation des oxydes. — On connaît un grand nombre de procédés de préparation des oxydes ; nous ne citerons que les principaux.

On obtient les oxydes métalliques :

1° Par l'action de l'oxygène ou de l'air atmosphérique sur les métaux chauffés au rouge : c'est ainsi que se préparent les oxydes de plomb, de zinc, de cuivre, etc. ;

2° En attaquant les métaux par des corps oxydants, tels que l'acide azotique, l'azotate, le chlorate de potasse ;

3° Par la calcination des azotates, des carbonates, quelquefois même des sulfates, des oxalates ;

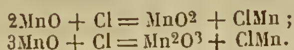
4° Par la voie humide, en précipitant les sels métalliques solubles par la potasse, la soude ou l'ammoniaque : dans ce cas les oxydes sont presque toujours hydratés;

5° En faisant bouillir dans l'eau un carbonate soluble avec un oxyde qui forme un sel insoluble avec l'acide carbonique ; l'oxyde du carbonate soluble reste en dissolution : cette méthode n'est applicable qu'aux alcalis ;

6° En traitant par l'eau oxygénée certains oxydes hydratés ou en dissolution, tels que les oxydes de cuivre, de zinc, de calcium, de baryum, de strontium, etc. ;

7° En soumettant à l'influence du chlore en présence de l'eau certains oxydes, comme les protoxydes de manganèse, de cobalt et de nickel : on enlève une partie du métal uni à l'oxygène, et l'on obtient un degré d'oxydation plus élevé.

Il se produit ainsi des oxydes plus ou moins oxygénés, suivant les proportions respectives d'oxyde et de chlore employées. Ainsi l'action du chlore sur le protoxyde de manganèse peut donner du sesqui-oxyde et du peroxyde de manganèse :



$$2MnO + Cl = MnO^2 + ClMn ;$$
$$3MnO + Cl = Mn^2O^3 + ClMn.$$

(M. Berthier.)

Les carbonates des oxydes précédemment désignés peuvent être substitués aux oxydes et produire, comme eux, des peroxydes, sous l'influence prolongée du chlore. Dans cette réaction, l'acide carbonique éliminé par le chlore se dégage.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS.

Avant Lavoisier, le nom de *sel* était appliqué indistinctement à un certain nombre de corps dont la composition et les propriétés ne présentaient entre elles aucune analogie. Il suffisait qu'une substance fût solide, cristallisable, transparente, soluble dans l'eau, pour qu'on lui donnât le nom de *sel*. Lavoisier fixa le premier la véritable nature des sels et en donna la définition suivante :

Un sel est un corps formé par la combinaison d'un acide avec une base, dans lequel les propriétés de l'acide et celles de la base se neutralisent mutuellement d'une manière plus ou moins complète.

A l'époque où Lavoisier proposait cette définition du sel, les hydracides n'étaient pas encore connus. On pensait qu'un sel résultait nécessairement de la combinaison d'une base avec un oxacide et devait contenir les éléments de l'acide et de la base.

Plus tard, on reconnut l'existence d'une nouvelle classe d'acides, les *hydracides*, qui, en s'unissant aux bases, forment de l'eau et des composés binaires.

Les chimistes se trouvèrent alors placés dans l'alternative, ou d'abandonner la définition donnée par Lavoisier, ou de rejeter de la classe des sels les corps qui, tout en présentant les propriétés générales des sels, s'en éloignent par la composition, le sel marin, par exemple.

Berzelius proposa de donner le nom de *sels haloïdes* aux composés binaires résultant de la réaction des hydracides sur les bases. Les chlorures, bromures, iodures, fluorures, cyanures, sulfures, ont été considérés par Berzelius comme des *sels haloïdes*.

On a même donné plus d'extension encore à la définition du sel, et l'on a proposé d'appliquer indistinctement le nom de sel à tous les composés résultant de l'union de deux composés binaires ayant un élément commun. Ainsi, la combinaison du

perchlorure d'or Au^2Cl^3 avec un autre chlorure devient un *chlorosel*. Les combinaisons des sulfures entre eux ont été nommées des *sulfosels*.

Les sels qui sont formés par les oxacides, et que l'on nomme *oxysels*, peuvent s'unir entre eux pour former des sels doubles : c'est ainsi que le sulfate de potasse se combine avec le sulfate d'alumine et constitue l'alun.

Il arrive souvent qu'un oxyde se combine avec un oxysel ou avec un sel haloïde : tels sont les sous-sulfates, les sous-azotates de mercure, de fer; les oxychlorures de calcium, de mercure, etc.

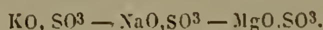
Quelquefois enfin un oxysel peut se combiner avec un sel haloïde (Ex. : azotate d'argent et cyanure de mercure).

PHÉNOMÈNE DE LA SATURATION.

Lorsqu'on fait agir peu à peu une base sur un acide, on reconnaît que les propriétés de l'acide et celles de la base s'affaiblissent graduellement. Il vient un moment où ces deux corps ont perdu leur saveur caractéristique, leur action sur la teinture de tournesol, etc. ; on dit alors que l'*acide* est *saturé* par la *base*.

On a donné d'abord le nom de *sels neutres* aux composés salins dans lesquels les propriétés respectives de l'acide et de la base se trouvent *neutralisées*. On verra que cette expression de *sel neutre* a pris plus tard une autre signification.

Berzelius, en analysant des sulfates neutres de potasse, de soude et de magnésie, a trouvé que dans ces sels *la quantité d'oxygène de l'acide est triple de la quantité d'oxygène de la base ;* c'est ce qui se trouve traduit dans les formules de ces sels.


$$KO,SO^3 — NaO,SO^3 — MgO.SO^3.$$

On voit donc que, dans ces sels, le rapport de l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 3 : 1.

On reconnaît le moment où la neutralité est complète, à l'aide des substances colorantes qui se modifient facilement sous l'influence des acides ou des bases.

Ainsi la teinture de tournesol, le sirop de violettes, la dissolution de la matière colorante du bois de campêche (hématine), le curcuma, etc., pourront être employés pour obtenir la neutralité d'une liqueur, en saisissant le moment où l'acide et la base auront cessé d'agir sur ces réactifs colorés.

La teinture de tournesol est le réactif coloré le plus fréquemment employé pour reconnaître la présence des acides et des bases.

Le tournesol bleu doit être regardé comme un véritable sel résultant de la combinaison d'une base avec un acide organique particulier qui est rouge (M. Chevreul).

Un acide rougit le tournesol, parce qu'il isole l'acide rouge qui existe dans la teinture du tournesol.

Le sulfate de potasse ne réagit plus sur le tournesol, parce que l'acide sulfurique et la potasse ont une affinité mutuelle assez forte pour que l'acide sulfurique ne puisse se porter sur la base unie à l'acide rouge du tournesol et mettre ce dernier acide en liberté.

Nous définirons donc la neutralité des sels par des considérations tirées de leur composition, et non de leur action sur la teinture de tournesol. Nous appellerons *sels neutres* les sels dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est *triple* de la quantité d'oxygène de la base.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES SELS.

Les sels sont presque tous solides. Leur couleur est variable, et dépend en général de la nature de la base qu'ils contiennent. Les alcalis, les oxydes terreux et quelques oxydes métalliques forment des sels incolores lorsque les acides avec lesquels ils sont unis sont eux-mêmes incolores. La plupart des oxydes métalliques, comme ceux de cuivre, de fer, de cobalt, de nickel, de chrome, d'or, de platine, etc., donnent des sels colorés. Lorsque l'acide qui entre dans la composition d'un sel est coloré, comme les acides chromique, permanganique, etc., le sel présente une couleur qui rappelle en général celle de l'acide.

La saveur des sels est souvent caractéristique, et dépend presque toujours de la base. Ainsi tous les sels de magnésie sont amers, ceux d'alumine sucrés et astringents, ceux de plomb sucrés et styptiques. Il peut arriver cependant que la saveur des sels tienne à la nature de l'acide : les sulfites, les sulfures, les cyanures présentent une saveur et en général des propriétés organoleptiques, qui dépendent surtout de la nature de l'acide qui les a formés. Certains acides peuvent modifier ou même changer complétement la saveur d'une base : ainsi, le citrate de magnésie n'a pas la saveur ordinaire des sels de magnésie.

ACTION DE LA CHALEUR.

La chaleur produit sur les sels des effets qui varient avec la nature de l'acide et celle de la base. Lorsqu'un sel contient beaucoup d'eau de cristallisation, il entre facilement en fusion, sans perdre cette eau, et présente ainsi le phénomène de la *fusion aqueuse*. En continuant l'action de la chaleur, l'eau de cristallisation se volatilise, le sel revient à l'état solide et peut entrer une seconde fois en fusion : il éprouve alors la *fusion ignée*.

Certains sels, soumis à l'action de la chaleur, font entendre un bruit particulier, qui a reçu le nom de *décrépitation* : lorsqu'on jette le sel marin sur des charbons ardents, il est lancé de tous côtés en produisant une série de petites détonations.

On a attribué pendant longtemps la décrépitation à l'expansion subite de l'eau contenue entre les cristaux ; mais il est

démontré aujourd'hui que la volatilisation de l'eau n'est pas la seule cause de ce phénomène, puisque certains sels décrépitent encore par la chaleur lorsqu'on les a desséchés pendant longtemps dans le vide, et qu'on a volatilisé ainsi la petite quantité d'eau interposée entre leurs molécules. La décrépitation doit être attribuée alors à une répartition inégale de la chaleur entre les molécules du sel, qui détermine la rupture des cristaux.

La chaleur peut rendre phosphorescents plusieurs sels, tels que le fluorure de calcium, certains sulfures, etc.

(*) Quelques sels et certains oxydes jettent une vive lumière lorsqu'on élève peu à peu leur température; ils manifestent ensuite des propriétés nouvelles, et sont en général plus difficilement attaqués par les agents de dissolution. Ce phénomène d'incandescence paraît correspondre à un changement subit qui survient dans la chaleur spécifique de ces corps (M. Regnault).

ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES SELS.

Tous les sels sont décomposés par la pile, lorsqu'ils sont humectés ou dissous. L'acide se rend au pôle positif, et la base au pôle négatif.

Il arrive souvent que la base du sel se trouve aussi décomposée, et que le métal réduit se rend au pôle négatif, tandis que l'acide et l'oxygène de la base se portent au pôle positif.

Loi de Faraday. — *Lorsqu'un même courant traverse successivement plusieurs corps différents pouvant se décomposer sous son influence, les poids des éléments qu'il sépare dans chacun d'eux sont entre eux comme les équivalents chimiques de ces éléments.*

Si, par exemple, les pôles d'une pile viennent plonger dans deux appareils contenant l'un du chlorure de plomb fondu, l'autre du chlorure d'argent également fondu et mis en communication par un corps conducteur, le chlore sera transporté dans chaque appareil du côté du pôle positif, le plomb et l'argent du côté du pôle négatif; et le rapport entre le poids du plomb et le poids de l'argent sera précisément celui qui existe entre l'équivalent du plomb et celui de l'argent.

Dans la décomposition des sels par un courant électrique, c'est toujours un équivalent d'acide qui se transporte au pôle positif, et la quantité correspondante de base qui se rend au pôle négatif, quelle que soit la composition de ce sel (M. Edmond Becquerel).

(*) Lorsqu'une dissolution saline est décomposée par l'électricité et que le métal se sépare à l'état de liberté, on ignore encore, dans l'état actuel de la science, si l'hydrogène de l'eau décomposée a réduit l'oxyde métallique, si l'oxyde a été réduit directement par l'électricité, ou bien enfin si l'hydrogène et l'électricité ont agi simultanément. Il est probable que ces trois cas peuvent se présenter, suivant la nature des sels et l'intensité des courants électriques.

En soumettant à l'influence de l'électricité une dissolution contenant un ou plusieurs sels, on constate que les composés qui se fixent autour des lames polaires (électrodes) peuvent être de composition très-variable et se combiner entre eux de diverses manières, pour produire des composés secondaires dont il est quelquefois impossible de fixer *à priori* la composition.

On obtient des produits constants en combinant les effets et en disposant les appareils de manière à faire naître ou à éviter les réactions chimiques.

L'électricité à faible tension a été appliquée, dans ces dernières années, par M. Becquerel, à la préparation d'un grand nombre de corps cristallisés : métaux, oxydes, sulfures, sels insolubles, que l'on n'eût pas obtenus par les procédés ordinaires de cristallisation.

Action des métaux sur les dissolutions salines. — Lorsqu'on plonge dans une dissolution saline contenant un métal des quatre dernières sections, un métal appartenant à l'une de ces sections et ayant plus d'affinité pour l'oxygène que celui de la dissolution, ce métal se substitue en général à celui du sel et le précipite.

Ordinairement le métal précipité s'attache au métal précipitant, avec lequel il forme un élément de pile qui détermine la décomposition complète du sel. Le métal, en se déposant lentement, affecte quelquefois de belles formes cristallines.

La cristallisation la plus remarquable est celle qui porte le nom d'*arbre de Saturne*, et que l'on obtient en plongeant dans une dissolution d'acétate de plomb un morceau de zinc en contact avec des fils de cuivre.

On prépare cette cristallisation en versant dans un flacon à large col de l'eau contenant la trentième partie de son poids d'acétate de plomb, rendue préalablement acide par l'acide acétique. On introduit dans le flacon un morceau de zinc attaché à un bouchon avec des fils de laiton ou de cuivre. Bientôt le zinc et surtout les fils de laiton se recouvrent de lames de plomb brillantes et très-longues.

On donne le nom d'*arbre de Diane* à la cristallisation que l'on obtient en précipitant l'azotate d'argent par le mercure. Le corps qui cristallise est un amalgame d'argent.

Cette action des métaux sur les dissolutions salines a été signalée pour la première fois par Richter : il remarqua que, dans ces réactions, le poids de l'acide et celui de l'oxygène contenu dans la base restent invariables ; le poids du métal seul change.

Action hygrométrique de l'air sur les sels. — Les sels qui attirent l'humidité lorsqu'on les expose au contact de l'air, et deviennent liquides en se dissolvant dans l'eau qu'ils absorbent, sont appelés *déliquescents*. Tels sont les sels de potasse.

Tous les sels très-solubles sont déliquescents dans un air saturé d'humidité.

Il existe, au contraire, des sels qui cèdent à l'air, en totalité ou

en partie, leur eau de cristallisation : on les nomme *sels efflorescents*. Tels sont les sels de soude.

Il peut arriver cependant que certains sels anhydres et fondus deviennent efflorescents en attirant l'humidité de l'air. Ainsi le sulfate de soude fondu absorbe de l'eau au contact de l'air, et tombe en poussière ; il reste sous cette forme parce que le sulfate de soude hydraté n'est pas déliquescent.

Quelques sels, tels que le sulfate de soude, perdent à l'air sec toute leur eau de cristallisation, tandis que d'autres, comme le carbonate de soude, en conservent toujours une certaine quantité, quel que soit le degré de sécheresse de l'atmosphère.

Action de l'eau sur les sels. — La solubilité des sels dans l'eau est très-variable.

Certains sels, tels que le sulfate de baryte, le phosphate de chaux, etc., sont insolubles ; d'autres sels exigent souvent moins de leur poids d'eau pour se dissoudre.

Les sels anhydres qui peuvent former des hydrates solides avec l'eau, développent en général de la chaleur lorsqu'on les met en contact avec ce liquide. Tel est le chlorure de calcium anhydre.

Les sels qui ne se combinent pas avec l'eau, ou ceux qui contiennent toute l'eau de cristallisation qu'ils peuvent prendre, produisent, au contraire, du froid en passant de l'état solide à l'état liquide au contact de l'eau. Tels sont le chlorure de potassium, l'azotate d'ammoniaque, le sulfate de magnésie, le chlorure de calcium hydraté, etc.

Une absorption de chaleur a lieu aussi dans le premier cas ; néanmoins la chaleur développée par la combinaison est assez intense pour que l'on constate le plus souvent une élévation de température.

Le froid produit par l'action de l'eau sur les sels est d'autant plus grand que la dissolution est plus rapide ; aussi remplace-t-on souvent l'eau par les acides étendus, qui dissolvent plus promptement les sels hydratés.

On obtient un froid plus intense en mélangeant les sels hydratés avec de la glace pulvérisée ou mieux avec de la neige. Ce fait s'explique aisément, car la glace ou la neige absorbent en fondant une quantité considérable de chaleur.

Tous ces mélanges sont appelés *mélanges réfrigérants* ; voici la composition de ceux qu'on emploie le plus souvent :

MÉLANGES DE SELS ET D'EAU.		ABAISSEMENT DU THERMOMÈTRE.
Chlorhydrate d'ammoniaque	5 p.	de + 10° à — 12°.
Azotate de potasse	5	
Eau	16	
Azotate d'ammoniaque	1	de + 10° à — 13°.
Carbonate de soude	1	
Eau	1	
Azotate d'ammoniaque	1	de + 10° à — 15°.
Eau	1	

MÉLANGES DE SELS ET D'ACIDES ÉTENDUS D'EAU.		ABAISSEMENT DU THERMOMÈTRE.
Sulfate de soude	3 p.	de + 10° à — 16°.
Acide azotique étendu	2	
Sulfate de soude	5	de + 10° à — 16°.
Acide sulfurique étendu	4	
Sulfate de soude	8	de + 10° à — 17°.
Acide chlorhydrique	5	

MÉLANGES DE NEIGE ET DE SEL OU D'ACIDE ÉTENDU OU D'ALCALI.		ABAISSEMENT DU THERMOMÈTRE.
Neige	1 p.	de + 0° à — 17°.
Sel marin	1	
Neige	3	de + 0° à — 28°.
Chlorure de calcium hydraté	4	
Neige	3	de + 0° à — 28°.
Potasse	4	
Neige	1	de — 6° à — 51°.
Acide sulfurique étendu	1	

L'affinité des sels pour l'eau peut être mesurée en évaluant les quantités de différents sels qui se dissolvent dans un même poids d'eau.

On se fait une idée plus juste des affinités respectives des sels et de l'eau, en comparant les retards qu'apportent les différents sels dans le terme d'ébullition de l'eau (Gay-Lussac).

C'est ce qu'indique le tableau suivant :

NOMS DES SELS.	QUANTITÉS DE SELS pour 100 PARTIES D'EAU au point de saturation.	RETARD du point d'ébullition.
Chlorate de potasse	61,5	4°,2
Chlorure de baryum	60,1	4 ,4
Carbonate de soude	48,5	4 ,6
Chlorure de potassium	59,4	8 ,3
Chlorure de sodium	41,2	8 ,4
Chlorhydrate d'ammoniaque	88,9	14 ,2
Azotate de potasse	335,1	15 ,9
Chlorure de strontium	117,5	17 ,8
Azotate de soude	224,8	21 ,0
Carbonate de potasse	205,0	35 ,0
Azotate de chaux	362,2	51 ,0
Chlorure de calcium	325,0	79 ,5

(M. Legrand.)

On dit que l'eau est *saturée* d'un sel à une température donnée, lorsqu'elle cesse de pouvoir dissoudre la plus petite quantité de ce sel à cette même température.

Une eau-mère qui a laissé déposer des cristaux en se refroidissant, ou bien une dissolution longtemps agitée avec un excès d'un sel en poudre, doivent être considérées comme *saturées*.

Une eau saturée d'un sel peut dissoudre un autre sel.

L'eau saturée d'azotate de potasse peut dissoudre encore une quantité considérable de sel marin, et même une certaine quantité d'un troisième ou d'un quatrième sel, pourvu que l'action mutuelle de ces divers sels ne produise pas d'autres composés moins solubles qui se précipiteraient.

Une dissolution saturée d'un sel en laisse quelquefois déposer une certaine quantité lorsqu'elle dissout un autre sel. C'est ainsi qu'une eau chargée de nitre laisse précipiter une partie de ce sel, lorsqu'on l'agite avec du chlorure de potassium.

Plusieurs opérations industrielles et quelques méthodes d'analyse sont fondées sur la propriété que possède l'eau chargée d'un sel de dissoudre plusieurs autres sels.

Les variations de température modifient le pouvoir dissolvant de l'eau.

Les quantités de sel que l'eau peut dissoudre augmentent en général avec la température. Il existe cependant quelques sels qui sont plus solubles à froid qu'à chaud : ainsi, le sel marin est à peu près également soluble dans l'eau à toute température ; le sulfate de chaux est moins soluble à chaud qu'à froid ; le sulfate de soude a une solubilité qui va en augmentant jusqu'à la température de 33°, et qui diminue ensuite.

Pour connaître la solubilité d'un sel dans l'eau à une température donnée, le moyen le plus simple consiste à mettre l'eau en contact avec un excès de sel, et à l'agiter de temps en temps. On prend ensuite un poids déterminé P de cette dissolution, et, en l'évaporant à siccité, on détermine le poids P' du sel, et par différence le poids P — P' de l'eau qui avait été nécessaire pour le dissoudre ; $\frac{P'}{P-P'}$ donne alors le rapport du poids du sel au poids de l'eau.

La température à laquelle un sel se dépose d'une dissolution influe quelquefois sur la quantité d'eau de cristallisation qu'il peut retenir. Ainsi le borax qui cristallise à froid avec 10 équivalents d'eau, n'en contient plus que 5 équivalents, lorsque ses cristaux se sont déposés à une température supérieure à 70°.

Le sulfate de soude cristallise sans eau à une température supérieure à 33° ; au-dessous de ce terme, il contient 10 équivalents d'eau de cristallisation.

Le sel marin cristallise à de basses températures avec plusieurs équivalents d'eau, tandis que ses cristaux sont toujours anhydres lorsqu'ils se déposent au-dessus de 0°.

L'air n'exerce pas en général d'influence sur la cristallisation des sels ; toutefois, le sulfate, le séléniate, le carbonate de soude, l'alun et plusieurs autres sels ne peuvent cristalliser quand on les préserve du contact de l'air ; une seule bulle d'air détermine subitement la cristallisation de ces sels.

Certaines dissolutions salines présentent aussi la propriété

singulière de rester surchargées d'un excès de sel pendant un certain temps : telles sont les dissolutions d'azotate d'argent, d'acétate de plomb. Lorsqu'on les agite, ou qu'on y introduit un corps solide, la dissolution se prend quelquefois en masse. La cause de cette saturation est demeurée inconnue jusqu'à présent.

Quel que soit le procédé que l'on emploie pour faire cristalliser les dissolutions salines, les cristaux qui se forment retiennent une certaine quantité d'eau.

Lorsque l'eau est combinée avec le sel en proportions définies, on l'appelle eau de *cristallisation* ou de *combinaison*. Si la quantité d'eau retenue par les cristaux est faible, et ne se trouve pas en rapport simple avec celle qui entre dans la composition du sel, on lui donne le nom d'*eau d'interposition*.

Il suffit de l'exposition à l'air, d'un séjour de quelques instants dans le vide ou seulement de la pression entre des doubles de papier non collé, pour enlever l'eau d'interposition, qui d'ailleurs ne fait pas partie intégrante du sel, et n'y existe qu'en proportion variable et toujours très-faible.

On peut reconnaître la présence de l'eau dans un sel en introduisant quelques centigrammes de ce sel dans un petit tube de verre bien sec, fermé à l'une de ses extrémités, que l'on chauffe à la lampe à alcool. L'eau dégagée se condense dans la partie froide du tube. On peut déceler ainsi les plus faibles traces d'eau. Lorsque le tube reste transparent, on est assuré que le sel examiné ne contient pas d'eau.

Pour terminer ce qui concerne l'action générale de l'eau sur les sels, nous ferons remarquer que dans certains cas l'eau peut faire éprouver aux sels une véritable décomposition, et les transformer en un mélange d'un sel acide et d'un sel basique, et quelquefois même les décomposer complétement en acide et en base libres.

Lorsqu'on traite par l'eau l'azotate neutre de bismuth, ce sel se transforme en sous-azotate de bismuth qui se précipite, et en un sel acide qui reste en dissolution.

En dissolvant dans une grande quantité d'eau le stéarate neutre de potasse, ce sel se change en bistéarate de potasse qui se précipite et en un stéarate basique de potasse qui reste en dissolution.

Ces décompositions s'observent principalement lorsque, l'acide du sel étant soluble, la base est insoluble et peu énergique : dans ce cas, c'est un sel basique qui se précipite ; mais lorsque, l'acide étant insoluble et peu énergique, la base du sel est soluble, c'est alors un sel acide qui se dépose (M. Chevreul).

(*) Certains sels en dissolution dans l'eau éprouvent, quand on les chauffe, des modifications particulières. Ainsi, l'azotate de sesqui-oxyde de fer, en se dissolvant dans l'eau froide, la colore à peine en jaune ; cette dissolution chauffée acquiert une couleur orangée très-foncée qu'elle conserve même après le refroidissement.

L'alun de chrome éprouve une modification analogue ; en se

dissolvant dans l'eau froide, il donne une liqueur d'un bleu violet qui devient verte quand on la chauffe à 80°.

ACTION DES ACIDES ET DES BASES SUR LES SELS. — ACTION MUTUELLE DES SELS. — LOIS DE BERTHOLLET.

Les divers phénomènes résultant de ces actions peuvent être le plus souvent prévus, en se fondant sur deux lois très-générales établies par Berthollet :

1° *Quand on opère par voie sèche, c'est-à-dire sous l'influence de la chaleur et hors de la présence de l'eau, et qu'on suppose un double échange effectué entre les éléments des corps mis en présence ;*

Si ce double échange donne lieu à un corps plus volatil ou seulement plus fusible que les corps mis en présence, la réaction supposée s'effectue réellement et le corps le plus volatil se sépare.

2° *Quand on opère par voie humide, c'est-à-dire à une température peu élevée et en présence d'une grande quantité d'eau ou d'un autre dissolvant, et qu'on suppose de même un double échange effectué entre les éléments des corps mis en présence ;*

Si ce double échange donne lieu à un corps insoluble ou moins soluble que les corps mis en présence, la réaction supposée s'effectue réellement et le corps le moins soluble se sépare.

Nous allons maintenant appliquer ces deux lois aux différentes actions indiquées ci-dessus.

Action des acides sur les sels. — Les acides produisent des phénomènes très-variés quand on les met en présence des sels. Lorsque l'acide est identique à celui du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : acide silicique et silicate de potasse ;

2° Qu'il se produise une dissolution de sel sans qu'on puisse déterminer s'il y a combinaison définie. Exemple : acide azotique et azotate de potasse ;

3° Qu'il y ait production d'un sursel. Exemple : acide sulfurique et sulfate de potasse ;

4° Qu'il y ait production d'un sel neutre, lorsque le sel employé est basique. Exemple : acide acétique et sous-acétate de plomb.

Lorsque l'acide est différent de celui du sel, il peut arriver :

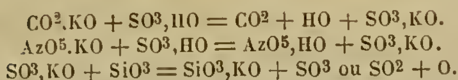
1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : acide azotique et sulfate de baryte ;

2° Que l'acide s'unisse au sel. Exemple : acide sulfurique anhydre et chlorhydrate d'ammoniaque ;

3° Que le sel soit décomposé et l'acide du sel expulsé. Exemple : acide sulfurique et azotate de potasse.

1° *Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsant est plus fixe que celui qui entre dans la composition de ce sel.*

Exemple :

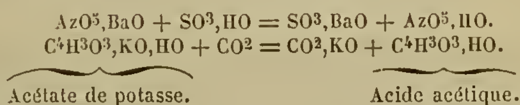


$$CO^2,KO + SO^3,HO = CO^2 + HO + SO^3,KO.$$
$$AzO^5,KO + SO^3,HO = AzO^5,HO + SO^3,KO.$$
$$SO^3,KO + SiO^3 = SiO^3,KO + SO^3 \text{ ou } SO^2 + O.$$

L'acide silicique SiO^3 paraît être un acide très-faible; mais, comme il est entièrement fixe, il peut, sous l'influence de la chaleur, déplacer l'acide sulfurique de ses combinaisons salines. Dans ce cas, la décomposition est déterminée par la volatilité relative de l'un des acides.

2° *Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsant forme avec la base un composé insoluble ou moins soluble que l'acide expulsé.*

Exemples :



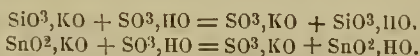
$$AzO^5,BaO + SO^3,HO = SO^3,BaO + AzO^5,HO.$$
$$C^4H^3O^3,KO,HO + CO^2 = CO^2,KO + C^4H^3O^3,HO.$$

Acétate de potasse. Acide acétique.

Cette dernière réaction ne se produit que dans l'alcool; elle prouve qu'un acide, même très-faible, peut déplacer un acide énergique, s'il forme avec la base du sel un composé insoluble. Ainsi, le carbonate de potasse est insoluble dans l'alcool; l'acide carbonique, qui, en présence de l'eau, est toujours déplacé par l'acide acétique, déplacera au contraire ce dernier acide en présence de l'alcool, à cause de l'insolubilité du carbonate de potasse dans ce liquide (Pelouze).

3° *Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsé est insoluble ou peu soluble, tandis que l'acide expulsant forme avec la base un composé soluble.*

Exemples : Silicate ou stannate de potasse et acide sulfurique :



$$SiO^3,KO + SO^3,HO = SO^3,KO + SiO^3,HO.$$
$$SnO^2,KO + SO^3,HO = SO^3,KO + SnO^2,HO.$$

4° *Lorsque l'acide du sel et celui qui réagit sont gazeux et doués d'affinités chimiques faibles et à peu près égales, l'acide qui est en plus grande proportion expulse l'autre.*

Ainsi, on peut déplacer l'acide sulfhydrique par l'acide carbonique, ou réciproquement, en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la dissolution d'un sulfure, ou un courant d'acide sulfhydrique dans un carbonate.

L'expérience prouve aussi que la vapeur d'eau, à une température élevée, chasse l'acide carbonique des carbonates de potasse et de soude, et que les hydrates de ces bases sont eux-mêmes décomposés par l'acide carbonique.

Pour opérer les décompositions de cette espèce, on fait intervenir un excès très-considérable de l'acide expulsant.

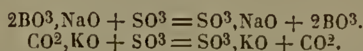
Si l'acide et le sel sont solubles et fixes, ainsi que le nouveau sel résultant de leur action mutuelle, la dissolution saline ne semble éprouver aucune altération; on admet alors, sans pouvoir

toutefois en apporter la preuve, que dans la plupart des cas les deux acides se partagent la base.

C'est ainsi qu'en ajoutant à du phosphate de soude de l'acide sulfurique, on obtient un mélange de sulfate de soude, de phosphate de soude, d'acide phosphorique et d'acide sulfurique.

Toutefois, lorsque l'un des acides a plus d'affinité que l'autre pour les bases, on suppose généralement que l'acide le plus faible est entièrement éliminé.

Exemples : borate de soude (borax) ou carbonate de potasse et acide sulfurique :



$$2BO^3,NaO + SO^3 = SO^3,NaO + 2BO^3.$$
$$CO^2,KO + SO^3 = SO^3,KO + CO^2.$$

En effet, dans l'une ou l'autre de ces deux réactions, qu'on suppose avoir lieu en présence d'un grand excès d'eau, on remarque que la plus faible trace d'acide sulfurique ajoutée au delà de la quantité qui correspond à un équivalent, suffit pour communiquer une couleur *pelure d'oignon* à la teinture de tournesol ajoutée à la liqueur ; l'acide borique ou l'acide carbonique mis en liberté l'avaient d'abord fait passer au *rouge vineux*; la décomposition du borate de soude ou du carbonate de potasse est donc complète.

Action des bases sur les sels. — Lorsqu'une base mise en contact avec un sel est la même que la base du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : baryte et sulfate de baryte ;

2° Qu'il y ait simplement dissolution. Exemple : potasse et azotate de potasse ;

3° Qu'il y ait production d'un sous-sel. Exemple : acétate neutre de plomb et oxyde de plomb;

4° Qu'il y ait production d'un sel neutre, lorsque le sel était acide. Exemple : bisulfate de potasse et potasse.

Lorsque la base est différente de la base du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action ;

2° Qu'il y ait simplement dissolution du sel ;

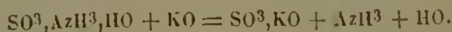
3° Qu'il y ait décomposition, et que la base du sel soit expulsée.

Dans ces différents cas, les lois de décomposition se déduisent encore des principes de Berthollet.

Il y a décomposition du sel :

1° *Lorsque la base expulsante est plus fixe que la base du sel.*

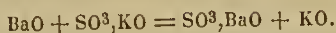
Exemple :



$$SO^3,AzH^3,HO + KO = SO^3,KO + AzH^3 + HO.$$

2° *Lorsque la base expulsante peut former avec l'acide du sel un composé insoluble ou peu soluble.*

Exemple :



$$BaO + SO^3,KO = SO^3,BaO + KO.$$

3° *Lorsque, la base expulsée étant insoluble, la base expulsante est soluble et peut former avec la base du sel un composé soluble.*

Exemple : sulfate de magnésie et potasse :



$$SO^3,MgO + KO = SO^3,KO + MgO.$$

4° *Lorsque la base expulsante sature mieux les acides que la base expulsée.*

Exemple : azotate de cuivre et oxyde d'argent :



$$AzO^5,CuO + AgO = AzO^5,AgO + CuO.$$

(Gay-Lussac.)

Action mutuelle des sels. — Quand on opère le mélange de deux sels susceptibles d'agir l'un sur l'autre, il peut arriver :

1° Que les deux sels se combinent pour former un sel double : ainsi le sulfate d'alumine et le sulfate de potasse produisent un sel double qui a reçu le nom d'*alun* ;

2° Que les deux sels se décomposent réciproquement.

Action mutuelle des sels par voie sèche.— Lorsque deux sels formés par des bases et des acides différents sont exposés à une chaleur insuffisante pour décomposer leur acide ou leur base, il y a décomposition si l'acide de l'un peut former avec la base de l'autre un sel plus volatil ou seulement plus fusible que ceux qui existent.

Exemple :



$$ClH,AzH^3 + CO^2,CaO = CO^2,AzH^3,HO + ClCa.$$

Le carbonate d'ammoniaque prend naissance parce qu'il est plus volatil que le chlorhydrate d'ammoniaque. (Voy. *Carbonates d'ammoniaque*.)

Nous ferons remarquer que la transformation par voie sèche du chlorhydrate d'ammoniaque par le carbonate de chaux en carbonate d'ammoniaque et en chlorure de calcium, constitue une réaction opposée à celle qui a lieu par voie humide. Les deux sels en présence de l'eau régénéreraient du carbonate de chaux et du chlorhydrate d'ammoniaque. Cependant l'eau n'intervient pas par ses éléments, elle n'est pas décomposée.

On s'explique jusqu'à un certain point cette différence entre les résultats que donnent la voie sèche et la voie humide. La réaction est déterminée par la volatilité du carbonate d'ammoniaque dans le premier cas, et par l'insolubilité du carbonate de chaux dans le second.

Lorsqu'on expose à l'action de la chaleur un mélange de deux sels qui ne peuvent donner naissance à aucun composé volatil par l'échange de leurs bases et de leurs acides, on ne peut guère prévoir quelle sera leur action mutuelle. On admet ce-

pendant qu'une grande différence de fusibilité détermine leur décomposition.

Ainsi le chlorure de calcium, fondu au rouge avec du sulfate de baryte, donne naissance à du chlorure de baryum plus fusible que le chlorure de calcium :



$$ClCa + SO^3,BaO = ClBa + SO^3,CaO.$$

Certains sels se combinent sous l'influence de la chaleur et forment ainsi des sels doubles dont quelques-uns sont cristallisés et identiques à certaines espèces minérales.

Action mutuelle des sels en présence de l'eau. — *Lorsqu'on mélange les dissolutions de deux sels qui peuvent donner, par l'échange de leurs bases et de leurs acides, un sel insoluble ou peu soluble, ces sels se décomposent, et le composé se précipite.*

Ainsi le sulfate de soude et l'azotate de baryte se décomposent mutuellement, parce que le sulfate de baryte, qui peut se former par l'union de l'acide sulfurique du sulfate de soude avec la baryte de l'azotate de baryte, est insoluble :



$$SO^3,NaO + AzO^5,BaO = SO^3,BaO + AzO^5,NaO.$$

On peut déduire de la loi précédente une méthode générale servant à la préparation de tous les sels insolubles.

Les sels de potasse et de soude et les azotates étant tous solubles, si l'on veut préparer un sel insoluble, un sel de potasse ou de soude en fournira l'acide, et un azotate en donnera la base : pour obtenir le carbonate de plomb, par exemple, on mêlera du carbonate de soude à de l'azotate de plomb, et l'on obtiendra un précipité de carbonate de plomb :



$$CO^2,NaO + AzO^5,PbO = CO^2,PbO + AzO^5,NaO.$$

Et de même, pour préparer le phosphate de plomb, qui est un sel insoluble, on mêlera des dissolutions de phosphate de soude et d'azotate de plomb.

Les principes que nous venons d'exposer ne sont pas seulement applicables aux sels solubles qui, par double échange, peuvent produire un composé insoluble, mais à tous les sels qui peuvent former par leur décomposition réciproque un nouveau sel moins soluble que ceux qu'on met en présence.

Nous ferons ressortir par quelques exemples l'influence qu'exerce une différence de solubilité dans la décomposition réciproque des sels.

Lorsqu'on mêle une dissolution de sulfate de magnésie avec une dissolution de sel marin, et que l'on concentre le mélange par l'ébullition, on voit se déposer bientôt dans la liqueur bouillante des cristaux de chlorure de sodium ; le sulfate de magnésie reste dans les eaux-mères, et cristallise ensuite par le refroidissement.

Parmi les quatre sels qui peuvent exister ou prendre nais-

sance dans la liqueur, savoir : le sel marin, le sulfate de magnésie, le chlorure de magnésium et le sulfate de soude, le moins soluble à chaud est le chlorure de sodium; aussi est-ce lui qui se dépose.

Le résultat est différent, si, au lieu de porter à l'ébullition une dissolution de sel marin et de sulfate de magnésie, on l'abandonne à elle-même, à une basse température : le sulfate de soude cristallise le premier, et l'eau-mère retient du chlorure de magnésium. Parmi les sels dont on peut admettre l'existence dans la liqueur, le sulfate de soude, étant le moins soluble à froid, est celui qui doit se déposer.

Lorsqu'on fait bouillir du sel marin avec du nitre, la concentration fait déposer du chlorure de sodium, et le refroidissement donne lieu à une cristallisation d'azotate de potasse. On s'explique ce résultat en remarquant que, des quatre sels qu'on peut supposer dans les liqueurs, savoir, le sel marin, le nitre, l'azotate de soude et le chlorure de potassium, le sel marin est le moins soluble à chaud, et le nitre le moins soluble à froid.

D'après le même principe, une dissolution bouillante d'azotate de soude et de chlorure de potassium laisse déposer, pendant l'évaporation à chaud, du sel marin, et par le refroidissement, de l'azotate de potasse.

Quand deux sels solubles sont mêlés dans une quantité d'eau suffisante pour les dissoudre, on ne saurait se prononcer sur la nature des sels que la dissolution renferme. Ainsi, lorsqu'on dissout dans une grande quantité d'eau de l'azotate de chaux et du sulfate de soude, ou bien de l'azotate de soude et du sulfate de chaux, tant que l'eau est en quantité suffisante pour qu'aucun sel ne puisse s'en séparer, on ignore quels sont les sels que contient la dissolution. Lorsqu'on élimine par l'évaporation une certaine quantité d'eau des mélanges précédents, le premier sel qui se dépose est le sulfate de chaux, parce qu'il est le moins soluble des sels qui peuvent se former dans la dissolution.

En ajoutant de l'alcool à une dissolution étendue qui contient du sulfate de soude et de l'azotate de chaux, on voit aussitôt le sulfate de chaux se déposer ; cette précipitation est encore due à l'insolubilité du sulfate de chaux dans l'eau alcoolisée.

Il résulte des observations précédentes que, dans un grand nombre de cas, on ne peut décider si un sel retiré par l'évaporation ou par le refroidissement d'une dissolution, préexistait dans cette dissolution, ou s'il s'est formé seulement au moment de la précipitation.

Si l'on suppose dans une eau minérale trois acides (AzO^5, ClH, SO^3) et trois bases (KO, NaO, MgO), il est évident que l'on ne pourra conclure à la préexistence de tel ou tel sel dans l'eau minérale, d'après le dépôt salin que cette eau aura formé par l'évaporation. En effet, il est toujours permis de croire que le sel qui cristallise a pris naissance au moment même où il se dépose : aussi est-il souvent impossible de déterminer par l'analyse la nature des sels qui se trouvent en dissolution dans une eau minérale, en se fondant sur la nature des précipités qu'y forment

les réactifs ou des composées qui s'en séparent par l'évaporation.

On peut cependant considérer comme certaine l'existence d'un sel dans un liquide, lorsque ce sel est en excès relativement aux autres sels. Tel est le chlorure de sodium dans l'eau de mer.

L'analyse de l'eau de mer démontre que cette eau contient des métaux alcalins et terreux, du chlore, de l'acide sulfurique, etc. En supposant tous les acides de l'eau de mer combinés avec la soude et tous les métaux autres que le sodium unis au chlore, il reste encore un excès considérable de chlorure de sodium ; on peut donc être assuré que ce sel existe en réalité dans l'eau de mer.

Nous citerons un exemple qui semble démontrer que, dans le mélange de deux sels ne produisant pas de sels insolubles, il peut se faire une double décomposition, sans toutefois que ce double échange soit complet.

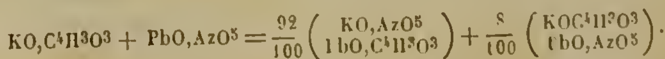
Lorsqu'on mélange une dissolution de sulfate de fer et une dissolution d'acétate de soude, la liqueur prend aussitôt une teinte brune qui caractérise l'acétate de fer, et l'acide sulfhydrique, qui ne précipitait pas le sulfate de fer, forme un précipité noir de sulfure de fer dès que le sulfate est mélangé à l'acétate de soude.

Le changement de teinte qu'ont éprouvé les deux dissolutions au moment de leur mélange, et la réaction de l'acide sulfhydrique, permettent de croire que, dans le mélange de l'acétate de soude et du sulfate de fer, il s'est formé du sulfate de soude et de l'acétate de fer, car l'acétate de fer est précipitable par l'hydrogène sulfuré, tandis que le sulfate de fer n'est pas précipité par ce réactif (Gay-Lussac).

M. Malaguti a démontré la réalité de ce partage des éléments dans un grand nombre de cas, et il a même pu déterminer expérimentalement la proportion suivant laquelle cet échange avait lieu. On mélange deux dissolutions contenant l'une un équivalent d'azotate de plomb, l'autre un équivalent d'acétate de potasse, et assez étendues pour que dans leur mélange il n'y ait pas de précipité. On verse ensuite la liqueur dans de l'alcool mélangé d'éther, dans lequel les deux azotates existant dans le mélange sont insolubles ; on les sépare ainsi des acétates qui s'y dissolvent, et il devient possible alors de déterminer la proportion respective des quatre sels formés.

Acétate de soude.	Sulfate de fer.
Acétate de fer.	Sulfate de soude.

On trouve ainsi qu'il s'est déposé 92 p. 100 de sels primitifs, et qu'il en reste encore 8 p. 100 dans la liqueur. La formule suivante représente cette décomposition :



$$KO,C^4H^3O^3 + PbO,AzO^5 = \frac{92}{100}\left(\begin{matrix}KO,AzO^5\\PbO,C^4H^3O^3\end{matrix}\right) + \frac{8}{100}\left(\begin{matrix}KO,C^4H^3O^3\\PbO,AzO^5\end{matrix}\right).$$

Dans cet exemple, l'affinité puissante de l'acide azotique pour

la potasse détermine la décomposition presque complète du sel; aussi les $\frac{11}{100}$ des sels mis en contact se sont-ils décomposés. Cette proportion du sel décomposé est ce que M. Malaguti appelle le *coefficient de décomposition.*

Action des sels solubles sur les sels insolubles. — On doit à Dulong une observation importante sur l'action réciproque des carbonates alcalins et des sels insolubles.

Les carbonates solubles décomposent par la voie humide, comme par la voie sèche, tous les sels insolubles dont l'oxyde peut former avec l'acide carbonique un sel insoluble.

Les carbonates, à l'exception des carbonates de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque, étant insolubles, un carbonate soluble, celui de potasse, par exemple, agissant sur ces sels insolubles, pourra les décomposer et former avec leurs bases des carbonates insolubles, tandis que leurs acides produiront, au contraire, des sels solubles à base de potasse.

L'acide du sel se trouvant donc en dissolution, il sera facile d'en déterminer la nature, et en dissolvant le carbonate insoluble dans l'acide azotique, on pourra reconnaître l'oxyde métallique qui entre dans le sel proposé.

L'expérience prouve que, pour décomposer complétement un sel insoluble par les carbonates de potasse ou de soude, il faut employer un excès considérable de ces sels et soumettre le mélange à l'ébullition pendant plusieurs heures.

Supposons que l'on ait à reconnaître par la méthode de Dulong un composé insoluble, le sulfate de baryte, par exemple :

On réduit le sel en poudre aussi fine que possible. On le fait bouillir pendant deux ou trois heures avec 5 ou 6 fois son poids de carbonate de soude, et 15 à 20 fois son poids d'eau. Le mélange est ensuite jeté sur un filtre. Le carbonate de baryte provenant de la décomposition du sulfate par le carbonate alcalin, étant insoluble, reste sur le filtre ; il est soumis ensuite à un lavage complet.

La dissolution contient à l'état de sulfate de soude, l'acide sulfurique du sulfate de baryte, et retient en outre un excès considérable de carbonate de soude, qu'on décompose par un excès d'acide azotique; on reconnaît dans la liqueur la présence de l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum.

Le carbonate de baryte provenant de la réaction du carbonate de soude sur le sulfate de baryte, est mis en contact avec l'acide azotique étendu d'eau qui le dissout. On obtient ainsi de l'azotate de baryte, dont on reconnaît facilement la nature au moyen des réactifs ordinaires.

La méthode de Dulong a donc l'avantage de rendre solubles, et par conséquent faciles à reconnaître, tous les sels qui ne se dissolvent directement ni dans l'eau ni dans les acides.

Ces décompositions par les carbonates alcalins se font plus facilement par la voie sèche; c'est même ainsi qu'on procède le plus souvent.

Il résulte des expériences de M. Malaguti, que ce mode de

décomposition s'applique à tous les sels insolubles, et que la décomposition des sels insolubles par les sels solubles a lieu sous l'influence de l'*affinité*, des *masses* et de la *cohésion*.

M. Malaguti a constaté que deux sels insolubles peuvent réagir l'un sur l'autre. Le fait n'est pas douteux quand on traite le sulfure de cadmium, qui est jaune, par le chlorure d'argent, qui est blanc : le mélange noircit par suite de la formation du sulfure d'argent.



$$AgCl + CdS = AgS + CdCl.$$

CARACTÈRES GÉNÉRIQUES DES PRINCIPAUX SELS.

CHLORURES.

Les chlorures, à l'exception du chlorure d'argent et du protochlorure de mercure, sont solubles dans l'eau. Le chlorure de plomb est peu soluble.

La plupart des chlorures résistent à l'action d'une température rouge ; cependant les chlorures d'or et de platine, et plu-

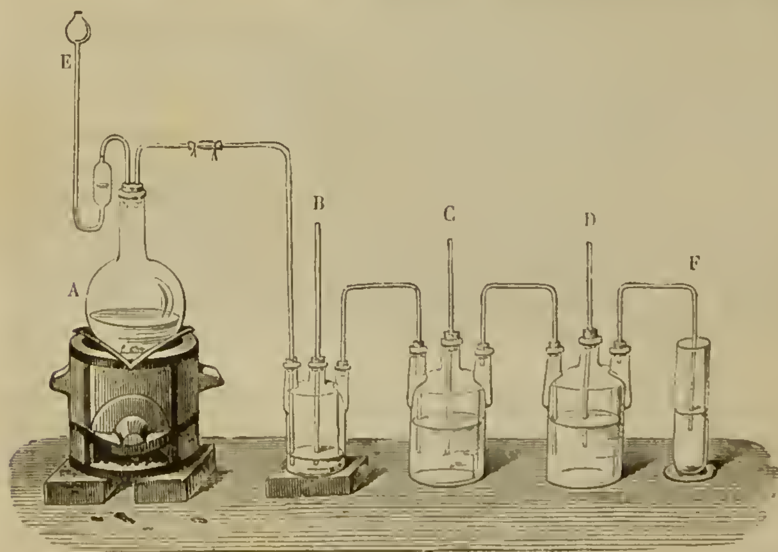


Fig. 85.

sieurs autres chlorures de la dernière section, sont décomposés par la chaleur, dégagent tout leur chlore et laissent le métal pur.

Le chlore tend en général à produire des composés volatils. Exemples : chlorures de fer, d'antimoine, d'étain, de bismuth, de zinc, etc.

Les chlorures ne sont pas décomposés par le charbon.

Lorsqu'on les chauffe avec du bi-oxyde de manganèse et de

l'acide sulfurique, ils dégagent du chlore dont la présence est facilement constatée au moyen de l'appareil représenté (*fig.* 85) : le chlore se dissout dans l'eau que contiennent les flacons B, C, D, F. Avec l'acide sulfurique seul, les chlorures donnent de l'acide chlorhydrique. Les chlorures de mercure, d'argent et de plomb sont ceux qui se laissent décomposer avec le plus de difficulté par l'acide sulfurique. On rend le dégagement de l'acide chlorhydrique plus facile en faisant fondre préalablement ces chlorures avec de la potasse ou de la soude, avant de les mettre en contact avec l'acide sulfurique.

Chauffés avec de l'acide azotique, les chlorures donnent de l'eau régale, caractérisée par la propriété qu'elle possède de dissoudre l'or. Le chlorure d'argent seul ne produit pas l'eau régale avec l'acide azotique.

Les chlorures forment dans les sels de protoxyde de mercure un précipité blanc de protochlorure de mercure (calomel) insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'eau de chlore, qui le transforme en bichlorure de mercure (sublimé corrosif).

L'azotate d'argent est le meilleur réactif pour reconnaître les chlorures; il forme dans leur dissolution un précipité blanc, se rassemblant promptement par l'agitation en flocons caillebottés, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans les acides, très-soluble dans l'ammoniaque et les hyposulfites alcalins, se colorant rapidement en violet foncé par l'action de la lumière.

(*) BROMURES.

Les bromures ressemblent beaucoup aux chlorures avec lesquels ils sont isomorphes. Chauffés dans un tube de verre avec du bisulfate de potasse, ils dégagent du brome, que l'on reconnaît à sa couleur jaune orangé et à son odeur vive et désagréable. Un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse produit aussi un dégagement de brome avec un bromure.

Les bromures en dissolution sont décomposés par le chlore; la liqueur se colore en rouge jaunâtre : l'éther qu'on agite avec cette liqueur se charge de brome et prend une teinte jaune.

Les bromures forment avec l'azotate d'argent un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque.

(*) IODURES.

Les iodures sont décomposés par le chlore, qui isole l'iode; on constate facilement la présence de la plus faible quantité d'un iodure dans une liqueur, en y ajoutant de l'amidon à l'état d'empois et quelques gouttes d'eau de chlore; l'iode, déplacé, réagit alors sur l'amidon, et produit de l'iodure d'amidon d'un bleu foncé. Dans cette expérience, il faut se garder d'ajouter un excès de chlore qui, en agissant sur l'iode et l'eau, produirait de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique, qui est sans action sur l'amidon.

On évite les inconvénients qui peuvent résulter de l'emploi du chlore en se servant de l'eau oxygénée pour reconnaître les iodures; quand on traite un iodure par un mélange de bioxyde de baryum et d'acide chlorhydrique, auquel on ajoute un peu d'amidon, on voit apparaître immédiatement la coloration bleue (M. A. Reynoso).

Les iodures dégagent de l'iode lorsqu'on les chauffe avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

On reconnaît aussi les iodures en les traitant par l'acide azotique contenant des produits nitreux; on agite le mélange avec du sulfure de carbone qui dissout l'iode en se colorant en rose ou en violet très-intense, si la quantité d'iode est considérable.

(*) FLUORURES.

Ces composés, traités par l'acide sulfurique concentré, donnent des vapeurs acides qui attaquent le verre. Les fluorures solubles ne précipitent pas l'azotate d'argent.

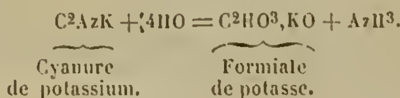
Chauffés avec un mélange de silice et d'acide sulfurique concentré, ils donnent du fluorure de silicium, qui est décomposé par l'eau en produisant un dépôt de silice gélatineuse.

Un mélange d'un fluorure, d'acide borique et d'acide sulfurique, légèrement chauffé, dégage du fluorure de bore facilement reconnaissable aux fumées blanches très-intenses qu'il répand à l'air.

(*) CYANURES.

☞ Les cyanures des métaux alcalins et terreux sont solubles dans l'eau; leur odeur et leur saveur rappellent celles de l'acide cyanhydrique; leur réaction est fortement alcaline. Lorsqu'ils sont secs, ils résistent à une haute température sans se décomposer.

Une ébullition prolongée dans l'eau les altère, produit un dégagement d'ammoniaque et laisse pour résidu un formiate :



$$C^2AzK + 4HO = C^2HO^3,KO + AzH^3.$$

Cyanure de potassium. — Formiate de potasse.

Les acides les plus faibles dégagent l'acide cyanhydrique des cyanures solubles. Les acides énergiques produisent le même effet sur les cyanures insolubles.

Les cyanures solubles donnent avec les sels de fer au minimum un précipité blanc qui bleuit au contact de l'air.

SULFURES.

Les différentes espèces de sulfures ne présentent pas les mêmes caractères.

Monosulfures. — Les monosulfures alcalins sont solubles dans l'eau : leur dissolution est incolore; leur saveur est sulfureuse et leur réaction fortement alcaline. Ils répandent à l'air une légère odeur d'acide sulfhydrique.

Ils forment, avec les sels des quatre dernières sections, des précipités diversement colorés qui servent souvent de caractères pour reconnaître les métaux. Les sulfures de fer, de plomb, d'argent, sont noirs; celui de zinc est blanc; celui d'antimoine, rouge orangé ; celui de manganèse, couleur de chair; celui de cadmium, jaune pur.

Les monosulfures alcalins sont décomposés par les acides qui en dégagent l'acide sulfhydrique, sans former un dépôt de soufre.

L'équation suivante, dans laquelle on représente un métal alcalin par M et un acide par A, rend compte de cette réaction : $MS + HO + A = MO,A + SH$.

Si, au lieu d'un oxacide A, on eût opéré avec un hydracide RH, on aurait : $MS + RH = RM + SH$.

Comme les monosulfures ne contiennent qu'un équivalent du soufre pour un équivalent de métal, on comprend que cet équivalent de soufre se dégage à l'état d'acide sulfhydrique en se combinant avec l'équivalent d'hydrogène contenu dans l'eau ou dans l'hydracide, et que, dans l'action d'un acide sur un monosulfure, il ne se produise pas de dépôt de soufre.

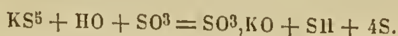
Les dissolutions des monosulfures se décomposent lentement au contact de l'air et se changent en carbonates et en hyposulfites.

Polysulfures.

Les polysulfures alcalins sont tous colorés en jaune ; leur saveur est la même que celle des monosulfures, et leur réaction est alcaline.

Traités par les acides, ils dégagent de l'hydrogène sulfuré et laissent un dépôt de soufre.

Ce soufre, au moment de sa précipitation, est d'un blanc à peine jaunâtre, mais il prend bientôt sa couleur jaune naturelle. Quand on les décompose par les oxacides ou par les hydracides, les polysulfures laissent déposer *autant d'équivalents de soufre moins un,* qu'ils en contenaient avant leur décomposition :



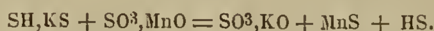
$$KS^5 + HO + SO^3 = SO^3,KO + SH + 4S.$$

Si le polysulfure est versé dans un acide, il se forme en même temps du bisulfure d'hydrogène.

Sulfhydrates de sulfures.

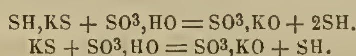
Les monosulfures alcalins sont les seuls qui puissent se combiner avec l'acide sulfhydrique pour former des sulfhydrates de sulfures : SM,SH.

Aussi, quand on verse dans une dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium ou de sodium, un sel de cuivre ou de manganèse, il se produit une vive effervescence due à un dégagement d'acide sulfhydrique, et en même temps une précipitation de monosulfure de cuivre ou de manganèse :



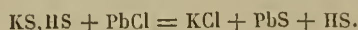
$$SH,KS + SO^3,MnO = SO^3,KO + MnS + HS.$$

Pour la même quantité de métal alcalin, les sulfhydrates de sulfures dégagent avec les acides une quantité d'hydrogène sulfuré double de celle que dégagent les monosulfures :



$$SH,KS + SO^3,HO = SO^3,KO + 2SH.$$
$$KS + SO^3,HO = SO^3,KO + SH.$$

Ainsi, pour distinguer les diverses sortes de sulfures, on opérera ainsi : met-on du chlorure de plomb en contact avec du sulfhydrate de sulfure de potassium, il se précipite du sulfure de plomb noir, insoluble, et il se dégage de l'acide sulfhydrique. En effet, on a



$$KS,HS + PbCl = KCl + PbS + HS.$$

Si l'on remplaçait le composé précédent par un monosulfure, on n'obtiendrait pas de dégagement d'acide sulfhydrique, car alors on a seulement



$$KS + PbCl = KCl + PbS.$$

Les polysulfures se distinguent, à leur tour, des composés précédents, en ce que, par l'addition d'un acide, on obtient, outre le dégagement d'acide sulfhydrique, un dépôt de soufre.

AZOTATES.

Tous les azotates sont solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. Les uns se décomposent, quand on les chauffe, d'abord en oxygène et en azotites qui se réduisent ensuite en base, en oxygène et en deutoxyde d'azote ou en azote ; les autres donnent immédiatement par la chaleur des bases, et dégagent de l'oxygène, de l'acide hypoazotique ou de l'acide azotique hydraté. Si la base de l'azotate peut absorber de l'oxygène, elle se suroxyde.

Les azotates chauffés avec du charbon ou une matière combustible produisent souvent une détonation.

Tous les azotates *fusent* lorsqu'on les jette sur des charbons incandescents, c'est-à-dire qu'ils activent la combustion : cette propriété constitue un de leurs principaux caractères.

Les azotates sont décomposés par l'acide sulfurique concentré qui en dégage des vapeurs blanches d'acide azotique.

Chauffés avec l'acide chlorhydrique, ils forment de l'eau régale qui dissout l'or en se colorant en jaune.

En présence de l'acide sulfurique et du cuivre, ils dégagent du deutoxyde d'azote qui devient rutilant à l'air.

En traitant les azotates par l'acide sulfurique concentré, on déplace l'acide azotique; on reconnaît alors que la liqueur peut décolorer le sulfate d'indigo, jaunir les tuyaux de plume et colorer en brun les sels de protoxyde de fer.

Pour reconnaître dans un liquide la présence d'une faible quantité d'un azotate, on dissout du sulfate de protoxyde de fer dans de l'eau mêlée d'acide sulfurique, on y ajoute la liqueur à essayer, et l'on y plonge une lame de fer. La dissolution se colore en rose ou en brun, si elle contient un azotate. Cette coloration est due à ce que le sel de fer au minimum dissout le bioxyde d'azote provenant de la décomposition de l'acide azotique par le fer sous l'influence de l'acide sulfurique.

Dans les azotates neutres, l'oxygène de l'acide est quintuple de celui de la base. Il existe des azotates basiques, qui sont très-peu solubles dans l'eau, et qui contiennent 2, 3 et 6 fois autant de base que les azotates neutres. On ne connaît jusqu'à présent aucun azotate acide. Les azotates restent neutres en cristallisant dans l'acide azotique le plus concentré.

AZOTITES

Les azotites se distinguent des azotates en ce que, lorsqu'on les traite par un acide même étendu, ils laissent immédiatement dégager des vapeurs rutilantes.

(*) CHLORATES.

Tous les chlorates sont solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. Les chlorates de la première et de la deuxième section donnent de l'oxygène et un résidu de chlorure; les autres dégagent de l'oxygène, du chlore, et laissent un résidu d'oxyde ou d'oxychlorure.

Les chlorates, et principalement le chlorate de potasse, sont des oxydants énergiques. Ils forment avec les matières combustibles, telles que les résines, le soufre, le charbon, le phosphore, des poudres qui fulminent par le choc ou par la chaleur.

L'acide sulfurique concentré décompose les chlorates en acide perchlorique et en acide hypochlorique, dont l'odeur et la couleur jaune-rougeâtre sont caractéristiques.

Les chlorates ne précipitent pas les sels d'argent, parce que le chlorate d'argent est soluble; mais ceux d'entre eux qui se changent en chlorures par l'action de la chaleur, précipitent l'azotate d'argent après qu'on les a calcinés.

(*) PERCHLORATES.

Les perchlorates se comportent avec le charbon et les corps combustibles comme les chlorates, mais on les distingue de ces derniers sels en ce qu'ils ne se colorent ni par l'acide sulfurique concentré, ni par l'acide chlorhydrique.

(*) HYPOCHLORITES.

Ces sels ont l'odeur et la saveur de l'acide hypochloreux. Ils blanchissent les couleurs végétales.

On les considère comme des oxydants très-énergiques. Mis en contact avec le sulfure de plomb, ils le font passer rapidement à l'état de sulfate. Leurs actions oxydantes ou chlorurantes s'exercent surtout quand on les décompose par un acide.

Les hypochlorites sont peu stables.

L'action de l'eau bouillante, la concentration de leur dissolution, l'exposition à la lumière, tendent à les transformer en chlorures et en chlorates.

Les seules hypochlorites qui aient été étudiés avec soin sont ceux de potasse, de soude et de chaux. (Voy. *Chlorure de chaux.*)

Leurs dissolutions forment dans les sels de manganèse et de plomb des précipités de bi-oxyde de manganèse et d'acide plombique.

SULFATES.

Les sulfates sont solubles dans l'eau, à l'exception de ceux de baryte et de plomb ; les sulfates de strontiane et de chaux sont très-peu solubles.

Les sulfates solubles sont surtout caractérisés par la propriété de former, dans les dissolutions étendues des sels de baryte, un précipité blanc de sulfate de baryte qui est insoluble dans l'eau et dans les acides azotique et chlorhydrique.

Tous les sulfates, excepté les sulfates alcalins, le sulfate de magnésie et le sulfate de plomb, sont décomposés par la chaleur, laissent dégager de l'acide sulfureux et de l'oxygène ; il se forme quelquefois dans cette décomposition une certaine quantité d'acide sulfurique anhydre : la base des sulfates, devenue libre, éprouve les mêmes modifications que si on la chauffait en présence de l'oxygène : tantôt elle reste non altérée, tantôt elle se suroxyde. Les sulfates de mercure, d'argent, de palladium, laissent un résidu métallique, quand on les chauffe.

Tous les sulfates sont décomposés par le charbon : ceux des deux premières sections, à l'exception des sulfates de magnésie et d'alumine, donnent des monosulfures lorsqu'on les chauffe au rouge blanc, et des polysulfures mêlés à des oxydes, si la température ne dépasse pas le rouge sombre.

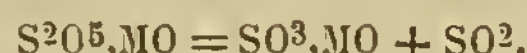
Les sulfates des quatre dernières sections, chauffés avec du charbon, donnent souvent de l'acide carbonique, de l'oxyde de

carbone, de l'acide sulfureux, du sulfure de carbone, un sulfure métallique, et quelquefois même le métal libre.

(*) Si l'on ajoute de la potasse ou de la soude au mélange de sulfate métallique et de charbon, les alcalis enlèvent l'acide sulfurique au sulfate, et après la calcination le sulfate se trouve réduit à l'état de sulfure alcalin plus facile à caractériser que les sulfates métalliques insolubles ; aussi fait-on intervenir souvent les alcalis ou leurs carbonates pour reconnaître la présence des sulfates. Toutefois on doit se rappeler que la propriété de former des sulfates avec les alcalis et le charbon appartient à tous les sels formés par l'union des bases avec les divers oxacides du soufre.

HYPOSULFATES.

Quand on les chauffe, ils dégagent de l'acide sulfureux, et laissent un sulfate pour résidu.



$$S^2O^5,MO = SO^3,MO + SO^2.$$

Leur dissolution ne précipite pas directement par les sels de baryte.

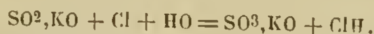
(*) SULFITES.

Les sulfites ont une saveur sulfureuse particulière et caractéristique.

Les sulfites solubles, et particulièrement les sulfites alcalins, absorbent l'oxygène de l'air, et se changent en sulfates. La calcination à l'abri de l'air convertit les sulfites alcalins et alcalino-terreux en sulfates et en sulfures; elle chasse l'acide sulfureux des sulfites des quatre dernières sections.

Les acides sulfurique et chlorhydrique décomposent les sulfites, et en dégagent de l'acide sulfureux, sans former de dépôt de soufre. Cette décomposition est accompagnée d'une vive effervescence lorsque les liqueurs sont concentrées.

L'acide azotique change les sulfites en sulfates, en produisant des vapeurs nitreuses. Le chlore les sulfatise aussi, en déterminant la décomposition de l'eau dont l'oxygène s'unit à l'acide sulfureux :



$$SO^2,KO + Cl + HO = SO^3,KO + ClH.$$

(*) HYPOSULFITES.

Les hyposulfites sont tous solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. Les hyposulfites alcalins laissent pour résidu un mélange de sulfate et de polysulfure.

Les acides, et particulièrement les acides chlorhydrique et sulfurique, les décomposent, en dégagent de l'acide sulfureux, et produisent, soit immédiatement, soit après quelques instants,

un dépôt de soufre. Cette propriété est une des plus caractéristiques.

Ils donnent, avec les sels d'argent, un précipité blanc qui noircit rapidement ; avec les sels de baryte, un précipité peu soluble d'hyposulfate de baryte.

CARBONATES.

Tous les carbonates sont insolubles dans l'eau, à l'exception des carbonates de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque.

Quelques-uns, comme les carbonates de chaux et de baryte, peuvent se dissoudre à la faveur d'un excès d'acide carbonique.

La chaleur décompose tous les carbonates, à l'exception des carbonates de potasse, de soude et de lithine.

Tous les carbonates, sans en excepter les carbonates alcalins, sont décomposés par la vapeur d'eau.

Lorsque les carbonates sont décomposables par la chaleur, l'action de la vapeur accélère leur décomposition.

Le charbon agit sur les carbonates, et décompose même les carbonates de potasse, de soude et de lithine ; l'oxygène se dégage à l'état d'oxyde de carbone, et la base du sel est en général réduite, à moins que cette base ne soit un oxyde alcalino-terreux ou terreux.

L'action des acides sur les carbonates caractérise nettement cette classe de sels.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique sur un carbonate en dissolution ou en suspension dans l'eau, une effervescence plus ou moins vive se manifeste dans la liqueur, et il se dégage un gaz incolore, inodore, qui forme dans l'eau de chaux un précipité blanc, qu'un excès d'acide carbonique redissout. Aussi, pour caractériser l'acide carbonique, doit-on toujours prendre la précaution de recevoir le gaz dans un excès d'eau de chaux.

L'effervescence n'est pas apparente lorsque le carbonate est dissous dans une quantité d'eau assez considérable pour que l'acide carbonique reste en dissolution. Le dégagement d'acide carbonique n'a pas lieu non plus, lorsqu'on ajoute dans une dissolution d'un carbonate alcalin une quantité d'acide qui ne sature que la moitié de la base ; il se produit alors un bicarbonate.

Les carbonates sont décomposés à une température élevée par la vapeur de phosphore ; il se forme des phosphates, et le carbone est mis à nu.

Dans les carbonates neutres, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est celui de 2 à 1. Leur formule générale est CO^2,MO. Il existe des carbonates acides et des carbonates basiques.

Les bicarbonates se distinguent facilement des carbonates neutres : ces derniers sels, en effet, précipitent les sels de magnésie, tandis que les bicarbonates n'y forment pas de précipité.

Les carbonates solubles précipitent la plupart des dissolutions métalliques.

(*) PHOSPHATES.

Les phosphates peuvent être représentés par les formules suivantes :

$PhO^5,3MO$	Phosphates basiques ;
$PhO^5,2MO,HO$	Phosphates neutres ;
$PhO^5,MO,2HO$	Phosphates acides.

Les phosphates alcalins sont solubles dans l'eau; les autres phosphates ne s'y dissolvent qu'à la faveur d'un acide. Aussi les phosphates de potasse, de soude et d'ammoniaque, forment-ils, avec les sels de baryte, de chaux et de plomb, des précipités qu'on distingue facilement des sulfates, parce qu'ils sont solubles dans les acides chlorhydrique et azotique.

Les biphosphates terreux donnent du phosphore, lorsqu'on les chauffe à une haute température avec du charbon. Les phosphates neutres ou basiques portés à la chaleur rouge avec un mélange de charbon et d'acide borique, donnent également du phosphore.

Les phosphates, formés par les oxydes réductibles sont seuls décomposables par la chaleur; tous les autres résistent à l'action de la température la plus élevée.

Les phosphates bien desséchés, chauffés dans un petit tube de verre avec du potassium, se transforment en un phosphure alcalin, qui possède la propriété caractéristique de produire avec l'eau du gaz hydrogène phosphoré, bien reconnaissable à son inflammabilité et à son odeur alliacée.

Les phosphates basiques $PhO^5,3MO$ forment avec l'azotate d'argent un précipité d'un jaune serin : $PhO^5,3AgO$. La liqueur reste neutre après la précipitation.

Les phosphates neutres $PhO^5,2MO,HO$ produisent aussi un précipité jaune avec l'azotate d'argent; mais la liqueur qui surnage contient de l'acide azotique libre, et rougit le tournesol.

Les phosphates précipitent l'azotate de plomb, et forment un phosphate de plomb fusible au chalumeau en un bouton qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse cristalline.

En un mot, les phosphates solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité jaune ou blanc, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

On constate, dans un liquide, la présence de traces d'acide phosphorique, en ajoutant à cette liqueur une dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide azotique ; il se produit aussitôt un précipité jaune pulvérulent.

(*) ARSÉNIATES.

Les arséniates alcalins, qui sont les seuls arséniates solubles,

forment avec l'azotate d'argent un précipité rouge-brique très-soluble dans les acides; aussi doit-on opérer sur des liqueurs neutres. Quand on les traite dans l'appareil de Marsh, ils donnent des taches brillantes d'arsenic métallique.

Chauffés avec de l'acide borique et du charbon, dans un tube de verre, ils produisent un sublimé d'arsenic.

L'acide sulfhydrique précipite en jaune les dissolutions étendues des arséniates dans les acides. Cette précipitation se fait ordinairement avec lenteur.

L'acide arsénique s'unit avec les bases dans les mêmes rapports que l'acide phosphorique.

(*) ARSÉNITES.

On constate la présence de l'arsenic dans les arsénites en les chauffant avec du charbon, ou en les décomposant par un acide dans l'appareil de Marsh.

Leur dissolution concentrée donne, sous l'influence des acides, un dépôt cristallin d'acide arsénieux; l'azotate d'argent les précipite en jaune clair, et le sulfate de cuivre en vert : pour former ces deux précipités, on doit opérer dans des liqueurs qui ne contiennent pas d'acide libre, attendu que les arsénites de cuivre et d'argent sont solubles dans les acides.

Les arsénites traités par un excès d'acide chlorhydrique forment presque instantanément avec l'acide sulfhydrique un précipité d'un beau jaune soluble dans l'ammoniaque. C'est du trisulfure d'arsenic AsS^3.

(*) BORATES.

Les borates alcalins sont les seuls borates solubles.

Les borates résistent en général à de hautes températures, et donnent en fondant une masse vitreuse transparente, dont la couleur, souvent caractéristique, varie avec la nature de la base. Cependant, comme l'acide borique est volatil au rouge blanc, les borates peuvent perdre leur acide lorsqu'on les expose pendant longtemps à une température très-élevée.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique décomposent les borates en présence de l'eau, et en éliminent l'acide borique; ce dernier acide communique à l'alcool la propriété de brûler avec une flamme verte.

Les borates mêlés avec du spath fluor, et chauffés avec plusieurs fois leur poids d'acide sulfurique monohydraté, laissent dégager du fluorure de bore, reconnaissable facilement aux épaisses fumées blanches qu'il répand à l'air, et à la propriété qu'il possède de carboniser le papier.

(*) SILICATES.

Les silicates alcalins avec excès de base sont les seuls silicates solubles dans l'eau.

Tous les silicates insolubles sont attaqués et décomposés complétement lorsqu'on les fond avec trois ou quatre fois leur poids de potasse ou de soude caustique dans un creuset d'argent. Le résidu, traité par un acide, évaporé à siccité et chauffé à 150 ou 200°, laisse de la silice facile à reconnaître.

L'acide silicique étant fixe, les silicates dont les bases sont irréductibles par la chaleur, supportent une température très-élevée sans se décomposer; la chaleur les fait en général entrer en fusion ; on a remarqué que les silicates contenant plusieurs bases sont toujours plus fusibles que les silicates simples.

Les silicates chauffés dans un vase de plomb ou mieux de platine, avec un mélange d'acide sulfurique concentré et de spath fluor pur, dégagent du fluorure de silicium, qui, en présence de l'eau, donne un dépôt de silice gélatineuse.

POTASSIUM.

Équivalent = 489,25 ou 39,14.

Le potassium a été isolé, en 1807, par Humphry Davy. Cette découverte, l'une des plus importantes que l'on ait faites en chimie, a fixé la véritable nature des métaux alcalins et des terres.

Les propriétés du potassium furent ensuite étudiées avec le plus grand soin par Thenard et Gay-Lussac, qui firent connaître les premiers un procédé pratique pour préparer ce métal.

Propriétés. — Le potassium est solide à la température ordinaire et possède l'éclat métallique; fondu dans l'huile de naphte, il est aussi blanc que l'argent; mais lorsqu'on l'expose à l'air, il se ternit rapidement et prend une couleur d'un gris bleuâtre ; il est mou comme la cire, et peut se pétrir entre les doigts; cette expérience ne doit être faite que sous l'huile de naphte, parce qu'à l'air le potassium s'enflammerait, même à la température ordinaire. La densité du potassium à la température de 15° est 0,865; elle est donc plus faible que celle de l'eau.

Le potassium est, après le mercure, le plus fusible de tous les métaux : il entre en fusion à 62°,5, il est volatil à la température rouge; on peut le volatiliser dans un tube de verre à la chaleur de la lampe à alcool; on reconnaît alors que sa vapeur est verte. Cette expérience doit être faite dans une atmosphère d'azote, afin d'éviter l'oxydation du métal.

Le potassium jouit d'une grande affinité pour l'oxygène. Il s'oxyde au contact de l'air humide; lorsqu'on élève sa température, qu'on le touche, par exemple, avec une tige de fer

rouge, il brûle avec vivacité, et se transforme en oxyde de potassium (potasse).

Le potassium se conserve sans altération dans l'oxygène ou dans l'air atmosphérique parfaitement secs.

Il décompose l'eau à la température ordinaire et s'empare de son oxygène ; ainsi, lorsqu'on jette un globule de potassium dans un vase rempli d'eau, on le voit tourner sur lui-même avec rapidité, et devenir incandescent; il se combine alors avec l'oxygène de l'eau, pour former de la potasse qui reste en dissolution, tandis que l'hydrogène de l'eau devient libre : $K + HO = KO + H$.

L'action du potassium sur l'eau développant une température très-élevée, l'hydrogène s'enflamme au contact de l'air et reproduit de l'eau.

Pour constater la production de l'hydrogène dans l'expérience précédente, on introduit une petite quantité d'eau dans un tube rempli de mercure, et l'on y fait passer un globule de potassium. Dès que ce métal est en contact avec l'eau, la réaction se détermine; l'hydrogène en se dégageant déprime la colonne de mercure contenue dans le tube, et en quelques instants le tube se trouve rempli d'hydrogène.

Le potassium a aussi une grande affinité pour le chlore; il s'enflamme lorsqu'on l'introduit dans ce gaz, et forme du chlorure de potassium.

L'affinité du potassium pour l'oxygène et pour le chlore est souvent utilisée pour enlever l'oxygène ou le chlore à un grand nombre de combinaisons; elle a permis d'isoler plusieurs corps simples, tels que le silicium, le bore, l'aluminium, le magnésium, etc.

Le potassium se combine avec la plupart des métalloïdes.

Préparation. — Davy isola le potassium en soumettant l'hydrate de potasse à l'action d'une forte pile. Dans un fragment de potasse hydratée, il creusa une cavité qu'il remplit de mercure; puis il le plaça sur une plaque métallique qu'il fit communiquer avec le pôle positif d'une pile de 150 couples, tandis que le pôle négatif de la pile plongeait dans le mercure.

La potasse hydratée fut décomposée sous l'influence du courant électrique; l'oxygène de l'oxyde et l'oxygène de l'eau se rendirent au pôle positif, tandis que le potassium et l'hydrogène se portèrent au pôle négatif.

Le potassium, trouvant du mercure au pôle négatif, forma avec ce dernier métal un amalgame; en soumettant cet amalgame à la distillation dans une petite cornue de verre, le mercure se volatilisa et le potassium resta dans la cornue à l'état de pureté.

Cette expérience ne donne jamais que de petites quantités de potassium : aussi prépare-t-on toujours ce métal en réduisant l'hydrate de potasse par le fer, ou en décomposant le carbonate de potasse au moyen du charbon.

Nous décrirons d'abord le mode de préparation du potassium au moyen de l'hydrate de potasse et du fer, que l'on doit à Gay-Lussac et Thenard (*fig.* 87).

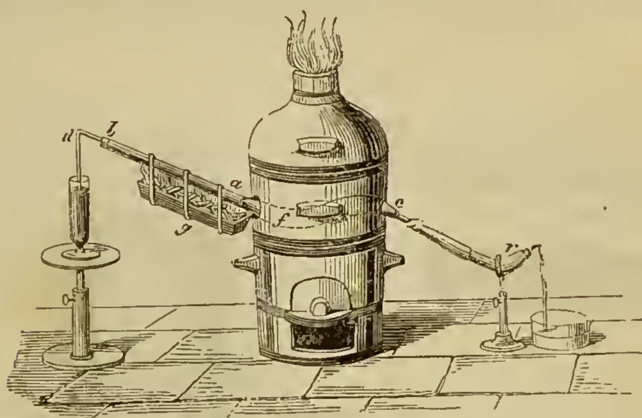


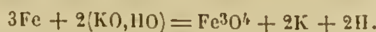
Fig. 87.

On recourbe un canon de fusil *cab* comme le représente la figure, et on le recouvre, dans la partie *ca*, d'une couche d'un lut d'argile réfractaire.

On le remplit, de *c* en *a*, de tournure de fer bien décapée; on le place dans un fourneau à réverbère, et l'on met dans la partie *ab* des fragments d'hydrate de potasse; à l'extrémité *b* est adapté un tube de verre *d* qui plonge dans le mercure, et l'on fait communiquer l'extrémité avec un récipient de cuivre *r* formé de deux pièces qui s'élargissent et entrent l'une dans l'autre.

Ce récipient porte à son extrémité un tube de verre destiné à laisser dégager les gaz. Comme l'opération exige une température très-élevée, on fait arriver la tuyère d'un bon soufflet dans le cendrier du fourneau.

Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on fait rougir la partie *ca* du canon de fusil, en mettant d'abord de *a* en *b* un linge mouillé, afin d'éviter la fusion de la potasse. Quand le canon de fusil atteint le rouge blanc, on enlève le linge mouillé et on place quelques charbons sur la grille *g*. L'hydrate de potasse entre en fusion, s'écoule dans la partie *ca*, y rencontre la tournure de fer portée au rouge, et se décompose. Il se dégage de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau de l'hydrate de potasse; le fer absorbe l'oxygène de l'eau et de l'oxyde de potassium, tandis que le potassium mis à nu se volatilise et se condense dans le récipient.



$$3Fe + 2(KO,HO) = Fe^3O^4 + 2K + 2H.$$

Le potassium doit être retiré du récipient au moyen d'une tige de fer et plongé dans un carbure d'hydrogène liquide, qui

le préserve de l'oxydation. On emploie ordinairement comme liquide préservateur de l'huile de naphte ou de pétrole rectifiée.

Pendant l'opération, les gaz doivent se dégager par le tube

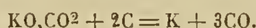
Fig. 88.

que porte le récipient. S'il se faisait une obstruction dans l'appareil, les gaz s'échapperaient par le tube *d* qui sert de tube de sûreté.

Cent grammes d'hydrate de potasse produisent environ vingt-cinq grammes de potassium parfaitement pur.

Nous décrirons maintenant un autre procédé, qui est dû à M. Brunner, et qui fournit une plus grande quantité de potassium.

Il consiste à décomposer, dans un vase de fer, le carbonate de potasse par le charbon, qui réduit complétement la potasse à une température très-élevée, et transforme l'acide carbonique du carbonate en oxyde de carbone. Le potassium distille et se condense dans un récipient refroidi contenant de l'huile de naphte.



$$KO,CO^2 + 2C = K + 3CO.$$

La cornue de fer est recouverte d'un lut réfractaire, ou mieux de borax fondu; elle est placée sur deux barres de fer horizontales dans un fourneau à vent (*fig.* 88), muni d'une cheminée G ayant un fort tirage, et construit en briques très-réfractaires ; on le charge par la partie supérieure, en P, d'abord avec du charbon de bois, puis avec un mélange de charbon et de coke.

L'appareil est disposé de la manière suivante (*fig.* 88) : on introduit dans une bouteille de fer forgé A, qu'on choisit parmi celles qui servent à transporter le mercure, 500 grammes d'un mélange de 1 partie de charbon et de 4 parties de carbonate de potasse qu'on obtient par la calcination du bitartrate de potasse. On visse au col de cette cornue un canon de fusil B de 30 centimètres de longueur, qui communique avec un récipient C formé de deux plaques de fer réunies par des vis de pression. La plaque inférieure porte un rebord peu élevé offrant une échancrure dans sa partie antérieure; les deux plaques assemblées constituent une boîte plate présentant un petit orifice qui suffit pour le dégagement des gaz.

On commence par chauffer fortement la cornue de fer et on n'adapte le récipient que lorsque les vapeurs de potassium commencent à se dégager. A la fin de l'opération on plonge le récipient dans une boîte de fer remplie d'huile de naphte : le métal est ensuite fondu dans ce liquide.

En opérant de cette manière avec un récipient très-petit, on soustrait le potassium à l'action de l'oxyde de carbone qui l'attaque au rouge et on retire beaucoup plus de métal qu'avec les récipients autrefois employés (MM. Donny et Mareska).

Le potassium ainsi obtenu n'est pas pur, il contient toujours du charbon. Pour le purifier, on commence par le filtrer dans un linge sous l'huile de naphte chauffée; puis on distille dans un vase de fer ou dans une cornue de verre réfractaire recouverte d'un lut terreux ; les vapeurs sont condensées dans l'huile de naphte.

Cette opération dure environ trois heures et donne 30 à 40 grammes de potassium ; elle est d'une exécution plus facile que la précédente, mais elle donne un métal moins pur.

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le potassium se combine avec l'oxygène en trois proportions, et forme trois oxydes qui ont pour formules : K^2O — KO — KO^3.

Le sous-oxyde et le peroxyde de potassium sont sans intérêt ;

il n'en est pas de même de l'oxyde KO qui, à l'état d'hydrate, constitue la potasse qui est une des bases les plus importantes.

PROTOXYDE DE POTASSIUM. — POTASSE. KO.

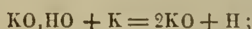
Équivalent = 587,5 ou 47.

La potasse ou protoxyde de potassium existe à l'état anhydre et à l'état hydraté.

La *potasse anhydre* s'obtient :

1° En combinant directement un équivalent de potassium, 488,93, avec 100 d'oxygène ;

2° En faisant chauffer 1 équivalent d'hydrate de potasse avec 1 équivalent de potassium ; il se produit alors 2 équivalents de potasse anhydre, et il se dégage de l'hydrogène :



$$KO,HO + K = 2KO + H ;$$

3° En chauffant fortement l'azotate de potasse, qui se transforme d'abord en peroxyde de potassium, et ensuite en oxygène et en potasse anhydre.

Ce corps a une grande affinité pour l'eau ; il absorbe l'humidité de l'air en dégageant beaucoup de chaleur ; il forme ainsi de l'hydrate de potasse dont nous allons examiner les principales propriétés.

HYDRATE DE POTASSE. KO,HO.

Équiv. = 700,00 ou 56.

Propriétés. — La potasse hydratée, appelée ordinairement *potasse caustique*, est blanche, caustique, très-alcaline, onctueuse au toucher ; elle attaque la peau et un grand nombre d'autres substances organiques, en développant promptement une odeur particulière qui est celle de la *lessive*. Elle décompose ou dissout la plupart des substances animales, telles que les poils, la soie, etc. ; elle saponifie les corps gras.

La potasse entre en fusion au-dessous du rouge, et se volatilise ensuite en produisant des vapeurs blanches.

L'hydrate de potasse jouit d'une grande affinité pour l'eau ; exposé à l'air, il en attire l'humidité, et tombe en déliquescence.

Il se combine avec l'eau en produisant un dégagement de chaleur qui peut dépasser 100° ; il se forme ainsi un nouvel hydrate qui a pour formule KO,5HO. Cet hydrate peut cristalliser en rhomboèdres pointus, dont les arêtes sont ordinairement remplacées par des faces. Ces cristaux, placés dans le vide, perdent de l'eau, et deviennent (KO^2,3HO) (M. Walter).

L'hydrate de potasse cristallisé ne développe pas de chaleur

en se dissolvant dans l'eau; il produit au contraire du froid, surtout lorsqu'on le mélange avec de la neige.

Les hydrates précédents sont ramenés par la chaleur rouge à l'état de potasse monohydratée KO,HO.

On trouve souvent dans le commerce de la potasse solide qui contient jusqu'à 50 pour 100 de son poids d'eau : pour déterminer la proportion d'eau que renferme cet hydrate, il suffit de le fondre au rouge sombre dans un creuset d'argent; l'excès d'eau se dégage, et la perte de poids indique approximativement la quantité d'eau contenue dans la potasse en plus du dernier équivalent.

On constate la présence du dernier équivalent d'eau que la chaleur ne peut dégager, en chauffant la potasse avec des acides anhydres, tels que les acides borique, silicique, carbonique, qui forment des sels de potasse anhydres et éliminent l'équivalent d'eau.

La potasse dissout l'alumine et la silice, attaque le verre et la porcelaine; aussi ne faut-il jamais concentrer la potasse dans des vases de verre ou de porcelaine; cette opération doit être faite dans des capsules d'argent.

L'oxygène est absorbé par la potasse en fusion, et produit du peroxyde de potassium, qui contient toujours un excès de potasse.

L'hydrogène et l'azote sont sans action sur la potasse.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur des fragments de potasse légèrement chauffés, le chlore se substitue à l'oxygène pour former du chlorure de potassium, et il se dégage de l'oxygène et de l'eau. L'action du chlore sur la potasse en dissolution dans l'eau sera décrite en parlant du chlorate et de l'hypochlorite de potasse.

Le soufre agit sur l'hydrate de potasse pour produire du sulfure de potassium ; l'oxygène de la potasse se combine avec une partie du soufre, et forme, selon la température, de l'acide sulfurique ou de l'acide hyposulfureux ; en opérant à une température qui ne dépasse pas 200°, on obtient un mélange d'hyposulfite de potasse et de pentasulfure de potassium : $3KO + 12S = S^2O^2,KO + 2KS^5$; si la réaction se fait au rouge, il se forme du sulfate de potasse et aussi du pentasulfure de potassium : $4KO + 16S = SO^3,KO + 3KS^5$.

Le phosphore, en agissant sur la potasse, forme de l'hypophosphite de potasse et du phosphure de potassium, qui est décomposé par l'eau et donne du gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Le carbone décompose l'hydrate de potasse sous l'influence de la chaleur ; il se dégage de l'oxyde de carbone et du potassium.

Un assez grand nombre de métaux peuvent aussi décomposer la potasse, absorber son oxygène et éliminer le potassium. C'est sur cette propriété qu'est fondé le procédé de préparation du potassium avec la potasse et le fer.

Préparation.— On retire la potasse du carbonate de potasse ; ce sel peut être obtenu par plusieurs méthodes.

Les cendres des végétaux contiennent différents sels de potasse, et principalement du carbonate de potasse. En traitant les cendres par l'eau, on enlève presque toute la potasse combinée avec les acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique et silicique; et le résidu insoluble se compose principalement de silice, de phosphate et de carbonate de chaux.

Les liqueurs évaporées à sec donnent un résidu qui porte le nom de *potasse calcinée* ou de *salin*.

Les parties solubles des différentes cendres varient beaucoup avec les essences de bois, comme l'indique le tableau suivant :

	CHÊNE.	TILLEUL.	BOULEAU.	SAPIN.	PIN.
Potasse avec plus ou moins de soude. ...	64,1	60,24	79,5	65,4	57,00
Acide carbonique.....	24,0	27,42	17,0	30,2	20,75
Acide sulfurique.	8,1	7,53	2,3	3,1	12,00
Acide chlorhydrique. .	0,1	1,80	0,2	0,3	6,60
Acide silicique.......	0,2	1,61	1,0	1,0	1,33

(M. Berthier.)

Pour retirer le carbonate de potasse du salin, on fait dissoudre la masse dans l'eau bouillante, et on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle cristallise : les sels étrangers se déposent en premier lieu, tandis que le carbonate de potasse reste dans les eaux-mères.

On prépare encore le carbonate de potasse en brûlant un mélange de 2 parties de bitartrate de potasse et 1 partie d'azotate de potasse pur dans une capsule de fer ; ou bien en calcinant le bicarbonate de potasse. (Voy. *Carbonate de potasse.*)

On retire la potasse du carbonate de potasse en le soumettant à l'action de l'hydrate de chaux, qui décompose le carbonate de potasse, à cause de l'insolubilité du carbonate de chaux. (Loi de Berthollet.) Il se forme donc du carbonate de chaux et il reste de la potasse libre. On fait dissoudre ordinairement une partie de carbonate de potasse dans 10 à 12 parties d'eau, on introduit cette dissolution dans un vase de fer, on la porte à l'ébullition et l'on y ajoute une bouillie liquide d'hydrate de chaux : le carbonate de potasse exige pour sa décomposition à peu près son propre poids de chaux.

On doit ajouter la chaux avec assez de lenteur pour ne pas arrêter l'ébullition, qui facilite le dépôt du carbonate de chaux.

Pour s'assurer que le carbonate de potasse a été complétement décomposé, on prend avec une pipette une certaine quantité de la liqueur qu'on laisse reposer ; on ajoute de l'acide azotique à la liqueur décantée ; elle ne doit plus faire effervescence lorsque tout le carbonate de potasse a été décomposé, et surtout elle ne doit plus précipiter l'eau de chaux.

La quantité d'eau à employer dans la préparation de la po-

tasse doit être déterminée avec soin. Les meilleures proportions sont 7 parties d'eau pour 1 partie de carbonate de potasse. Si l'on n'employait que 4 parties d'eau, la chaux n'enlèverait pas une trace d'acide carbonique au carbonate de potasse ; dans des liqueurs concentrées, c'est la potasse, au contraire, qui décompose le carbonate de chaux (M. Liebig).

Dès que la décomposition du carbonate est opérée, on laisse refroidir la liqueur à l'abri de l'air, on la décante lorsqu'elle est claire, et on l'évapore dans une bassine de fonte ou mieux d'argent. Lorsque l'hydrate de potasse est en fusion, on le coule sur une plaque de fonte, ou dans des moules cylindriques formés de deux parties pouvant se séparer l'une de l'autre, ce qui permet de retirer la potasse devenue solide.

Si le carbonate de potasse employé dans cette préparation est pur, la potasse que l'on en retire est également pure; du moins, elle ne peut contenir qu'une très-petite quantité de carbonate de potasse produite pendant l'évaporation, aux dépens de l'acide carbonique de l'air. Mais si l'on a employé du carbonate de potasse du commerce, la potasse contient toujours des chlorures, des sulfates, des carbonates : on la nomme *potasse à la chaux*.

Pour la purifier, on a recours à l'alcool, qui ne dissout que la potasse hydratée et précipite les sels étrangers.

On prépare la potasse pure en évaporant la potasse à la chaux jusqu'à consistance de miel; on y ajoute une quantité d'alcool à 33° qui représente environ 1/3 du poids primitif de la potasse : on remue le mélange, on le fait bouillir pendant quelques minutes et on l'introduit dans un flacon bouché à l'émeri.

La liqueur, abandonnée au repos, se divise en trois couches : la couche inférieure est formée de sulfates de potasse et de chaux anhydres ; au-dessus se trouve une dissolution aqueuse de sulfate, de carbonate et de chlorure potassiques ; la couche supérieure est une dissolution alcoolique de potasse. On décante cette dernière dissolution, on la soumet à la distillation pour retirer les deux tiers environ de l'alcool qu'elle contient, et on l'évapore ensuite rapidement dans une capsule d'argent.

La potasse ainsi préparée se nomme *potasse à l'alcool*; elle est presque pure et ne contient ordinairement que des traces de chlorure.

Usages de la potasse. — La potasse hydratée est un réactif précieux ; elle sert à la préparation d'un grand nombre d'oxydes. Elle est employée pour attaquer par voie sèche les silicates et les rendre solubles dans les acides. Elle sert en médecine à cautériser les chairs, ce qui l'a fait nommer *pierre à cautère*. On l'emploie dans la fabrication des savons, des verres, etc.

État naturel de la potasse. — La potasse est très-répandue dans la nature ; combinée à la silice, elle entre dans la composition du feldspath et du mica, et par conséquent dans celle de toutes les roches granitiques qui ont ces minéraux pour principes constitutifs. Tous les produits de désagrégation de ces

roches, et notamment la terre arable, en contiennent des quantités notables ; c'est elle qui sature en partie les acides des végétaux, et forme différents sels organiques qui, par la calcination, produisent le carbonate de potasse que l'on retrouve dans les cendres.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE POTASSE.

Les précipités que forment les sels de potasse avec les différents réactifs sont tous solubles dans une grande quantité d'eau ; aussi doit-on toujours essayer l'action des réactifs sur les sels de potasse en opérant sur des liqueurs concentrées.

Les sels de potasse se reconnaissent au moyen des réactifs suivants :

Acide tartrique. — Précipité blanc, cristallin, de bitartrate de potasse (crème de tartre), si l'acide tartrique est employé en excès et en dissolution concentrée.

(*) *Acides chlorique et perchlorique.* — Précipité blanc cristallin.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc gélatineux.

(*) *Acide picrique.* — Précipité jaune cristallin.

(*) *Sulfate d'alumine.* — Précipité blanc formé de petits cristaux octaédriques d'alun.

Bichlorure de platine. — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

Au chalumeau, les sels de potasse, et principalement le chlorure, l'azotate, le carbonate, colorent la flamme en violet très-pâle.

Les sels de potasse ne forment pas de précipités dans les dissolutions des carbonates alcalins, des sulfures et du cyanoferrure de potassium.

(*) CHLORURE DE POTASSIUM. ClK.

Équiv. = 932,50 ou 74,6.

Le chlorure de potassium cristallise en cubes ou en prismes rectangulaires qui sont toujours anhydres. Exposé à la température d'un rouge brun, il entre en fusion et se volatilise ensuite.

Sa saveur est salée et amère. La solubilité du chlorure de potassium dans l'eau augmente proportionnellement à la température : 100 parties d'eau à la température de 0° dissolvent 19,2 de chlorure de potassium. La même quantité d'eau à la température de 100°,6 en dissout 59,3.

Le chlorure de potassium s'unit à l'acide sulfurique anhydre. Cette combinaison, qui a pour formule $2SO^3,ClK$, est décomposée par l'eau en acide chlorhydrique et en bisulfate de potasse : $2SO^3,ClK + 2HO = ClH + 2SO^3,KO,HO$ (M. H. Rose).

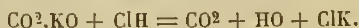
Le chlorure de potassium produit, quand on le dissout dans l'eau, un abaissement de température assez considérable.

On peut en faire un mélange réfrigérant. En effet, 50 gr. de ce sel placés dans un vase en verre avec 200 gr. d'eau, produisent un

abaissement de température de 11°,4; et comme le chlorure de sodium ne donne dans les mêmes conditions qu'un abaissement de 1°,9, cette différence permet, à l'aide d'un thermomètre, de déterminer d'une manière suffisamment exacte la proportion dans laquelle ces deux sels sont mélangés (Gay-Lussac).

Préparation. — État naturel. — Usages. — On produit le chlorure de potassium en unissant directement le chlore au potassium ou en faisant passer du chlore sur l'hydrate de potasse solide et légèrement chauffé; le chlore dans ce cas se substitue à l'oxygène de la potasse.

On prépare encore le chlorure de potassium en saturant la potasse libre ou carbonatée par l'acide chlorhydrique :



$$CO^2,KO + ClH = CO^2 + HO + ClK.$$

Le chlorure de potassium se trouve en abondance dans les eaux qui proviennent du raffinage du salpêtre, dans les cendres des varechs et dans presque tous les végétaux. On l'obtient comme produit secondaire dans les savonneries, par suite de la transformation des savons de potasse en savons de soude par l'action du sel marin sur les savons de potasse.

Le chlorure de potassium sert à fabriquer l'alun et à transformer par double décomposition certains sels de soude en sels de potasse. On pourrait le faire servir à la préparation du carbonate de potasse en le traitant comme le sel marin qu'on veut transformer en carbonate de soude. (Voy. *Soude artificielle.*)

(*) BROMURE DE POTASSIUM. BrK.

Équivalent = 1487,5 ou 119.

Le bromure de potassium est incolore, très-soluble dans l'eau, mais plus soluble à chaud qu'à froid; il cristallise, comme le chlorure de potassium, en cubes ou en prismes rectangulaires. Ses cristaux décrépitent quand on les chauffe, et entrent ensuite en fusion sans se décomposer.

En se dissolvant dans l'eau, il produit aussi un abaissement sensible de température.

Le bromure de potassium peut se combiner avec un et même deux équivalents de brome pour former des composés représentés par les formules suivantes : Br^2K — Br^3K. Ces composés sont de couleur brune, peu stables, et dégagent du brome sous les influences les plus faibles.

On prépare le bromure de potassium en dissolvant le brome dans la potasse. Il se forme du bromure et du bromate de potasse : la liqueur est évaporée à sec, et le résidu est calciné jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'oxygène : cette calcination transforme le bromate en bromure.

(*) IODURE DE POTASSIUM. IK.

Équivalent = 2075,0 ou 166.

Ce corps cristallise en cubes incolores ; sa saveur est piquante et désagréable.

Il est décomposé par le chlore comme tous les autres iodures, en laissant déposer de l'iode qu'on peut reconnaître facilement à la propriété que possède ce métalloïde de décolorer l'amidon en bleu foncé, ou le sulfure de carbone en rose ou en violet. Un excès de chlore, en présence d'une grande quantité d'eau, fait disparaître le dépôt d'iode, l'eau est décomposée, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique.

L'iodure de potassium est déliquescent. Il produit un abaissement considérable de température en se dissolvant dans l'eau. L'alcool peut aussi dissoudre l'iodure de potassium, mais en proportion beaucoup moindre que l'eau.

L'iodure de potassium est fusible au-dessous de la chaleur rouge, et répand des fumées épaisses à une température plus élevée ; il présente, près de la fusion, une masse cristalline et nacrée, qui possède une réaction alcaline.

L'iode forme en se dissolvant dans l'iodure de potassium une dissolution brune, qui représente, selon quelques chimistes, un bi-iodure ou un tri-iodure de potassium. Ces corps sont peu connus, leur étude exige de nouvelles recherches.

Préparation. — L'iodure de potassium se prépare ordinairement en dissolvant l'iode dans la potasse. Il se forme ainsi un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse.



$$6I + 6KO = IO^5,KO + 5IK.$$

La dissolution de ces deux sels est évaporée à siccité, et le résidu est chauffé à une température rouge, qui décompose l'iodate en oxygène et en iodure de potassium. Pour empêcher que le résidu ne contienne de la potasse libre et ne laisse dégager de l'iode, on peut ajouter un peu de charbon au mélange d'iodure et d'iodate ; on reprend le résidu par de l'eau ou mieux par de l'alcool à 95° centésimaux, qui dissout l'iodure ; on filtre ensuite la dissolution avant de l'évaporer.

Usages. — L'iodure de potassium, appelé autrefois *hydriodate de potasse*, est employé en médecine, particulièrement dans le traitement des goîtres et des maladies scrofuleuses. Il sert aussi en photographie.

(*) CYANURE DE POTASSIUM. CyK.

Équivalent = 812,5 ou 65.

Le cyanure de potassium est une des substances les plus vénéneuses que l'on connaisse. Il cristallise en cubes ou en cristaux

dérivant du cube, comme le chlorure de potassium avec lequel il est isomorphe ; ses cristaux sont toujours anhydres.

Le cyanure de potassium répand à l'air une légère odeur prussique, due à la décomposition lente que l'humidité et l'acide carbonique de l'air lui font éprouver. Il supporte une température rouge sans se décomposer, et peut éprouver la fusion ignée. Cependant, sous l'influence d'une chaleur blanche longtemps soutenue, le cyanure de potassium laisse dégager de l'azote et se décompose. Le résidu de cette calcination paraît être un carbure de potassium; il produit en effet avec l'eau un dégagement d'hydrogène et de la potasse caustique.

Le cyanure de potassium possède une réaction fortement alcaline. Il est très-soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool anhydre : aussi ce dernier liquide précipite-t-il le cyanure de potassium d'une dissolution aqueuse concentrée. L'alcool à 78 centièmes en dissout une petite quantité, et sa faculté dissolvante augmente à mesure qu'on l'étend d'eau.

La dissolution aqueuse du cyanure de potassium, abandonnée à elle-même dans un vase ouvert, se décompose peu à peu, laisse dégager de l'acide cyanhydrique, et finit par se convertir complétement en carbonate de potasse $KCy + HO + CO^2 = Cy,H + CO^2,KO$. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, elle se change lentement en ammoniaque et en formiate de potasse : $KC^2Az + 4HO = AzH^3 + C^2HO^3,KO$ (Pelouze).

Le cyanure de potassium, soumis à l'influence des corps oxydants, se transforme en cyanate de potasse, $KCy + 2PbO = CyO,KO + 2Pb$.

Il réduit par la voie sèche un grand nombre d'oxydes métalliques; c'est un des agents de réduction les plus puissants que possède la chimie.

Le cyanure de potassium peut dissoudre la plupart des oxydes et des cyanures métalliques en formant des cyanures doubles. Cette propriété est utilisée pour l'application des métaux par voie électro-chimique.

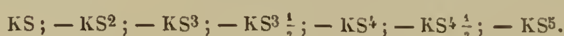
Le cyanure de potassium est quelquefois employé en médecine, au lieu d'acide cyanhydrique. Ses propriétés toxiques en font un médicament très-actif, qu'on doit toujours employer avec prudence.

Préparation. — Le cyanure de potassium s'obtient en calcinant au rouge le cyanoferrure de potassium dans une cornue de porcelaine ou de grès. La réaction peut être représentée ainsi : $K^2Cy^3Fe = 2CyK + FeC^2 + Az$. Tantôt le cyanure de potassium qui se forme dans cette décomposition est disséminé dans la masse de carbure de fer FeC^2 produit par la décomposition du cyanoferrure; tantôt il se réunit au fond de la cornue, où on le trouve, après le refroidissement, sous la forme d'une masse blanche cristallisée. Lorsque le cyanure de potassium est mélangé au carbure de fer, on traite la masse par l'eau, qui dissout le cyanure alcalin, et laisse le carbure de fer insoluble; la liqueur est alors évaporée à sec.

On a proposé, pour éviter de perdre le cyanogène uni au fer dans le cyanoferrure de potassium, de calciner ce composé avec du carbonate de potasse. On peut fondre dans un creuset couvert un mélange de 8 parties de cyanoferrure de potassium, 3 parties de tartre grillé et 1 partie de charbon. La matière, refroidie et traitée par l'eau, cède à ce liquide une quantité considérable de cyanure de potassium. L'addition du charbon a pour but d'empêcher la formation du cyanate de potasse.

(*) SULFURES DE POTASSIUM.

Le potassium peut, en s'unissant au soufre, former les composés suivants :



KS ; — KS^2 ; — KS^3 ; — $KS^{3\frac{1}{2}}$; — KS^4 ; — $KS^{4\frac{1}{2}}$; — KS^5.

Le premier se combine avec l'acide sulfhydrique, et donne un sulfhydrate de sulfure de potassium, HS,KS : les caractères généraux des sulfures et des sulfhydrates de sulfures qui ont été donnés précédemment, sont applicables aux combinaisons du soufre et du potassium, et nous dispensent de décrire en particulier ces différents composés. Le monosulfure de potassium KS et le sulfhydrate de sulfure HS,KS sont employés comme réactifs.

Le pentasulfure de potassium KS^5 peut être obtenu en chauffant au rouge sombre du monosulfure de potassium avec un excès de soufre.

Ce sulfure est solide ; sa couleur est brune ; il est déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il absorbe l'oxygène de l'air, et se transforme en hyposulfite en donnant un dépôt de soufre. C'est ce polysulfure qui entre dans la composition du *foie de soufre* employé en médecine, pour préparer les bains de Baréges artificiels.

(*) *Pyrophore de Gay-Lussac.*

Lorsqu'on décompose le sulfate de potasse par un excès considérable de charbon divisé, on obtient une substance noire d'une excessive combustibilité, que l'on nomme *pyrophore de Gay-Lussac.*

Pour le préparer, on mêle intimement 27,3 parties de sulfate neutre de potasse avec 15 parties de noir de fumée préalablement calciné. On introduit ce mélange dans une cornue de grès à laquelle on adapte un tube recourbé ayant une branche verticale longue de plus de 80 centimètres ; l'extrémité de ce tube plonge dans un verre à demi rempli de mercure. La cornue est exposée à une température qu'on élève graduellement jusqu'au rouge vif. Il se dégage des gaz formés d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. On juge que l'opération est terminée, quand

ces gaz cessent de se dégager, malgré l'intensité de la chaleur. La cornue étant alors abandonnée dans le fourneau qui se refroidit lentement, le mercure remonte dans le tube et s'y maintient bientôt stationnaire. Lorsque la cornue est tout à fait refroidie, on introduit le pyrophore dans un flacon bien sec en y faisant entrer le col de la cornue. On bouche rapidement le flacon avec un bouchon de liége fermant hermétiquement.

Le corps ainsi préparé est très-pyrophorique. La plus petite quantité projetée dans l'air y brûle avec un éclat extraordinaire. Cette combustibilité est telle qu'on pourrait être tenté de l'attribuer à du potassium disséminé dans la masse charbonneuse; mais le pyrophore traité par l'eau ne dégage pas d'hydrogène, ce qui prouve qu'il ne contient pas de potassium libre. On doit le considérer comme un mélange intime de polysulfure de potassium, de potasse anhydre et de charbon ; sa grande combustibilité est due à la température élevée que produisent le sulfure de potassium en s'oxydant et la potasse anhydre en s'hydratant à l'air ; de plus, la masse, qui est légère et poreuse, condense de l'air; sa température s'élève bientôt assez pour que le charbon très-divisé qu'elle renferme s'enflamme avec vivacité ; le seul gaz qui se produise dans cette combustion est l'acide carbonique ; le sulfure de potassium absorbe l'oxygène et régénère le sulfate de potasse.

(*) PYROPHORE DE HOMBERG.

On obtient encore une substance pyrophorique en calcinant 75 grammes d'alun de potasse desséché avec 4 grammes de noir de fumée ou avec un excès de sucre, d'amidon, etc. Ce pyrophore est loin d'être aussi combustible que le précédent. On doit le considérer comme formé de polysulfure de potassium, de potasse anhydre, d'alumine et de charbon. Il produit en brûlant non-seulement de l'acide carbonique, mais encore de l'acide sulfureux, dont la formation est facile à expliquer, puisque, à une température élevée, l'alumine ne peut s'unir ni à cet acide ni à l'acide sulfurique ; l'acide sulfurique libre est donc décomposé par le charbon et donne de l'acide sulfureux.

AZOTATE DE POTASSE. AzO^5,KO.

Équiv. = 1264,25 ou 101,14.

Propriétés. — L'azotate de potasse, également connu sous les noms de *nitre*, *sel de nitre*, *salpêtre*, *nitrate de potasse*, est incolore, inodore, d'une saveur d'abord fraîche, mais bientôt piquante et amère ; ses cristaux sont très-friables. Lorsqu'on les conserve quelque temps dans la main, ils se brisent en faisant entendre un léger bruit.

L'azotate de potasse est toujours anhydre, même lorsqu'il cristallise à de basses températures ; mais ses cristaux retiennent

ordinairement une petite quantité d'eau interposée. Sa densité est 1,933. Il cristallise en longs prismes droits à base rhombe, qui sont souvent cannelés, et présentent des cavités longitudinales dans leur intérieur.

Le nitre est inaltérable dans les circonstances atmosphériques ordinaires ; il ne devient déliquescent que dans un air presque saturé d humidité.

Il entre en fusion vers 300°, et donne par le refroidissement une masse blanche, opaque, à cassure vitreuse, connue autrefois sous le nom de *cristal minéral*. Cette masse se pulvérise plus facilement que les cristaux de nitre, qui possèdent toujours une certaine élasticité.

L'azotate de potasse chauffé au rouge vif se change d'abord en azotite de potasse, et perd le tiers de son oxygène : $AzO^5,KO = O^2 + AzO^3,KO$. A une température blanche, l'azotite dégage de l'azote et une nouvelle quantité d'oxygène, et laisse un résidu formé de potasse anhydre et de peroxyde de potassium. Cette décomposition ne peut être utilisée pour préparer la potasse caustique, parce que tous les vases dans lesquels on calcine le nitre se trouvent attaqués.

L'azotate de potasse est à peine soluble dans l'alcool à 90 centièmes, et tout à fait insoluble dans l'alcool absolu. Sa solubilité dans l'eau augmente rapidement avec la température :

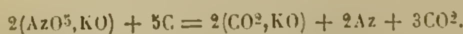
100 parties d'eau	à 0°	dissolvent	13.3	de nitre.
—	à 24,0	—	38,4	—
—	à 50,7	—	97,7	—
—	à 79,7	—	169,7	—
—	à 97,7	—	236,0	—

(Gay-Lussac.)

Une solution de nitre, saturée à la température de son ébullition, contient, pour 100 parties, 335 parties de ce sel, et bout à 115°,9 (M. Lepage).

La solubilité du nitre, qui croît très-vite avec la température, permet de le purifier avec la plus grande facilité et de le débarrasser par cristallisation des sels étrangers qu'il peut contenir.

Un mélange de nitre et de charbon brûle avec vivacité quand on le chauffe, ou qu'on le touche avec un corps incandescent. Le charbon se transforme en acide carbonique aux dépens de l'oxygène de l'acide azotique ; une partie de cet acide carbonique se dégage ; le reste s'unit à la potasse ; l'azote devient libre.



$$2(AzO^5,KO) + 5C = 2(CO^2,KO) + 2Az + 3CO^2.$$

Lorsqu'on chauffe le nitre avec une quantité de charbon plus considérable que celle exprimée par la formule précédente, l'acide carbonique et l'azote sont mêlés d'oxyde de carbone ; le volume de gaz provenant de la combustion augmente, mais en même temps la température produite au moment de la combustion diminue.

Le soufre réagit aussi sur l'azotate de potasse sous l'influence d'une température élevée : $AzO^5,KO + 2S = SO^3,KO + SO^2 + Az$.

Cette réaction se fait toujours avec un vif dégagement de chaleur. Si l'azotate de potasse est en excès, le soufre se transforme entièrement en acide sulfurique, qui reste combiné avec la potasse.

On donne le nom de *poudre détonante* à un mélange de 3 parties de nitre, 2 de potasse et 1 de soufre. Lorsqu'on chauffe lentement quelques grammes de cette poudre dans une cuiller à projection, la masse entre d'abord en fusion et détone bientôt avec violence : la détonation est due à un dégagement instantané de gaz.

Le *fondant de Baumé* est un mélange de 3 parties de nitre, 1 de soufre et 1 de sciure de bois ; il a la propriété de déterminer la fusion de différents métaux. Il agit ainsi, non-seulement à cause du dégagement de chaleur résultant de l'action réciproque des corps qu'il contient, mais encore parce qu'une partie du soufre s'unit directement aux métaux, et forme avec eux des sulfures fusibles.

Les acides plus fixes que l'acide azotique décomposent le nitre sous l'influence de la chaleur, et mettent l'acide azotique en liberté.

L'argile elle-même peut opérer cette décomposition. Pendant longtemps on a préparé l'acide nitrique en décomposant le nitre par l'argile.

État naturel du nitre. — Le nitre est abondamment répandu dans la nature ; on le trouve principalement en Égypte, dans l'Inde, en Amérique et en Espagne. Dans ces pays, le salpêtre vient s'effleurir à la surface du sol : on le ramasse avec de longs balais que l'on nomme *houssoirs* ; de là le nom de *salpêtre de houssage* que l'on donne à cette espèce de salpêtre.

On cite en France quelques localités qui produisent du nitre : ainsi, dans le département de Seine-et-Oise, à la Roche Guyon, on trouve des efflorescences qui sont assez riches en salpêtre.

Ce sel vient cristalliser à la surface des murs des vieux bâtiments, et surtout des étables ; aussi le retire-t-on souvent des plâtras de démolition.

Quoique la France ne possède pas de dépôts riches en salpêtre, elle peut cependant en fournir une grande quantité ; aussi, au moment des guerres les plus actives, la production annuelle du salpêtre en France a-t-elle été de 1,900,000 kilogrammes : Paris en fournissait les 7/20, la Touraine les 2/20, toutes les autres provinces les 10/20, et les nitrières artificielles 1/20.

Extraction du nitre. — On peut obtenir le nitre :

1° En transformant l'azotate de soude en azotate de potasse. Pour préparer le nitre par cette méthode, on fait réagir le chlorure de potassium sur l'azotate de soude. Les deux sels sont dissous dans l'eau bouillante ; le chlorure de sodium, étant le sel le moins soluble à chaud, se précipite le premier, et l'azotate

de potasse reste dans la liqueur; il s'en dépose en cristaux par le refroidissement.

Cette double décomposition ne se fait que dans une liqueur bouillante ; à une température plus basse l'azotate de soude cristalliserait le premier, et le chlorure de potassium resterait en dissolution.

2° Le salpêtre peut se former dans des *nitrières artificielles*.

On cherche à réaliser dans ces nitrières toutes les circonstances qui paraissent favorables à la production du nitre : des matières végétales et animales, des sels alcalins et calcaires s'y trouvent exposés pendant longtemps à l'air humide.

Jusqu'à présent les nitrières artificielles n'ont pas donné en France des résultats satisfaisants; mais on les exploite avec succès en Moravie, en Suède et en Prusse.

3° En France, on retire beaucoup de nitre des matériaux salpêtrés, qui, indépendamment du nitre, contiennent des azotates de chaux et de magnésie. Les plâtras salpêtrés de Paris contiennent environ 5 pour 100 d'azotates.

La partie soluble des matériaux salpêtrés présente en général la composition suivante :

Nitre	25
Azotate de chaux	33
Azotate de magnésie	5
Sel marin	5
Autres sels	32
	100

De plus les matériaux salpêtrés contiennent une quantité notable d'azotate d'ammoniaque (M. Kuhlmann).

L'opération qui a pour but de transformer les azotates de chaux et de magnésie en azotate de potasse, porte le nom de *saturation des liqueurs*.

Les eaux de lavage des matériaux salpêtrés, contenant des azotates de chaux et de magnésie, sont mélangées avec du carbonate de potasse, qui forme des carbonates de chaux et de magnésie insolubles et de l'azotate de potasse soluble. Dans cette réaction, l'azotate d'ammoniaque est aussi décomposé en azotate de potasse et en carbonate d'ammoniaque qui se dégage pendant la concentration des liqueurs.

Il est souvent plus économique d'employer du sulfate de potasse pour décomposer les azotates de chaux et de magnésie : mais comme le sulfate de potasse n'agirait pas sur l'azotate de magnésie, à cause de la solubilité du sulfate de magnésie, on commence par transformer l'azotate de magnésie en azotate de chaux, en ajoutant dans la liqueur un lait de chaux qui précipite la magnésie. La chaux réagit également sur l'azotate d'ammoniaque, en dégage l'ammoniaque et forme de l'azotate de chaux.

On emploie aussi dans le même but des mélanges de parties

égales de sulfate de soude et de chlorure de potassium. Le sulfate de soude forme d'abord du sulfate de chaux insoluble et de l'azotate de soude; ce dernier sel est alors décomposé par le chlorure de potassium, donne du chlorure de sodium qui se précipite en premier lieu, et de l'azotate de potasse qui reste dans les eaux-mères et que l'on retire par cristallisation.

Lavage des matériaux salpêtrés. — Pour laver facilement les matériaux salpêtrés, on commence par les concasser et on les passe à la claie : on les mélange ensuite avec des cendres ou toute autre substance contenant du carbonate de potasse destiné à opérer la *saturation des liqueurs*.

On introduit les matériaux mélangés et concassés dans des tonneaux défoncés d'un côté, reposant sur le fond qui leur reste et placés au-dessus d'une rigole nommée *recette*.

On verse une quantité d'eau qui représente en volume la moitié des substances solides; elle y séjourne dix heures; après ce temps, on la laisse écouler; les plâtras en retiennent la moitié.

Supposons que l'on arrose de 500 litres d'eau 1 mètre cube de plâtras contenant 40 kilogrammes de salpêtre; on recueille 250 litres d'eau renfermant 20 kilogrammes de salpêtre. Pour retirer les 20 kilogrammes restants, on verse 250 litres d'eau fraîche sur les matières salpêtrées; il s'écoule 250 litres d'eau contenant 10 kilogrammes de salpêtre. En continuant à ajouter successivement 250 litres d'eau fraîche, chaque opération donnera des dissolutions de plus en plus faibles, mais réduira à moitié la quantité de salpêtre retenue par les matières solides. On s'arrête lorsque cette quantité, devenue très-faible, ne peut couvrir les frais d'évaporation de l'eau employée pour la dissoudre.

Les eaux de lavage ne sont pas assez riches en salpêtre pour être soumises à l'évaporation ; on les fait passer sur de nouveaux matériaux, en suivant la même marche que précédemmeut, et l'on n'évapore que les eaux qui contiennent 14 kilogrammes de salpêtre par hectolitre.

Ces dernières eaux doivent marquer environ 12° à l'aréomètre : on procède alors *à la cuite*.

Cuite.— L'évaporation des eaux salpêtrées, qui porte le nom de *cuite*, se fait dans de grandes chaudières de fonte ou de cuivre.

Les liqueurs, en se concentrant, laissent déposer du carbonate de chaux, du sulfate de chaux et des matières animales ; ces dépôts sont appelés *boues*. Cette concentration dégage des vapeurs ammoniacales.

Boues. — Les bouillons ramènent les boues de la circonférence de la chaudière au centre : aussi peut-on les enlever facilement en plaçant dans la chaudière à quelque distance du fond, un chaudron, dans lequel viennent se rendre les dépôts insolubles (*fig.* 89).

Lorsque la liqueur arrive à un certain degré de concentra-

tion, elle laisse cristalliser des chlorures de potassium et de sodium, qui ne sont pas à beaucoup près aussi solubles que le nitre dans l'eau bouillante : on enlève ces sels avec des écumoires; le dépôt de chlorures se fait en général au moment où la liqueur marque 42° au pèse-sel ; on doit pousser l'évaporation jusqu'à 45°. A ce terme on arrête l'évaporation, et l'on reconnaît qu'elle a été conduite assez loin, quand une goutte de la dissolution se solidifie lorsqu'on la met sur un corps froid. La liqueur est alors portée au cristallisoir, et, au moment où elle cristallise, on l'agite avec des râteaux de bois.

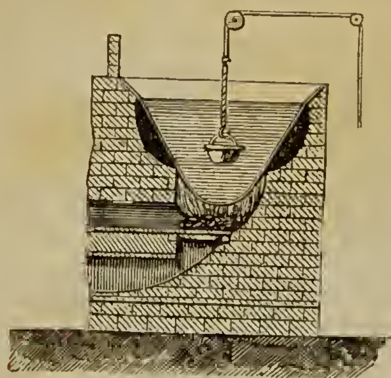


Fig. 89.

On obtient ainsi du salpêtre brut cristallisé en petites aiguilles, qui porte le nom de salpêtre de *première cuite*.

Ce traitement porte le nom de *clairçage*. On amène ainsi le salpêtre à ne contenir que 2 millièmes de sels étrangers. Il contient environ 25 centièmes de corps étrangers; on le purifie en le soumettant à l'opération du *raffinage*.

Raffinage du salpêtre. — Pour raffiner le salpêtre, on dissout à chaud le sel brut dans son poids d'eau; on clarifie la liqueur avec du sang de bœuf, qui forme des écumes que l'on enlève avec soin, et l'on fait cristalliser. Cette opération donne le salpêtre de *seconde cuite*.

Ce salpêtre n'est pas encore assez pur pour la fabrication de la poudre; on doit le soumettre à une troisième cristallisation, qui donne le salpêtre de *troisième cuite*, le seul qui soit employé pour faire de la poudre.

Dans la cristallisation du salpêtre, on a soin d'agiter continuellement la dissolution au moment où elle cristallise, afin que le sel se dépose en petits cristaux qui se purifient plus facilement que les gros.

Pour enlever aux cristaux de salpêtre l'eau-mère chargée de sels étrangers dont ils sont imprégnés, on les traite par une eau saturée d'azotate de potasse, qui dissout les chlorures, les sulfates, etc., et laisse le nitre pur. Ce traitement porte le nom de *clairçage*.

Essai des salpêtres. Il importe quelquefois de connaître la quantité d'azotate de potasse contenue dans un poids donné de nitre brut; le moyen suivant peut être considéré comme un des meilleurs : on fait brûler 5 grammes d'azotate de potasse pur avec du charbon; on obtient de la sorte une quantité de carbonate qui exige un certain volume d'acide sulfurique faible

pour se transformer en sulfate neutre de potasse. Cette première expérience faite, on brûle avec du charbon 5 grammes de nitre brut; l'azotate de potasse qu'il contient se transforme en carbonate; les chlorures ne sont point altérés. On dissout ce mélange dans l'eau, et l'on ajoute peu à peu à la dissolution, colorée par quelques gouttes de tournesol, de l'acide sulfurique au même degré de concentration que le précédent; la quantité d'acide sulfurique employée est proportionnelle à la quantité de carbonate de potasse pur existant dans le mélange, et, par suite, au poids d'azotate de potasse qui se trouvait dans le nitre brut. Le dosage du nitre pur se trouve ainsi ramené à un essai alcalimétrique.

(*) **Théorie de la nitrification.** — Nous avons dit que le nitre se trouve tout formé dans les matériaux salpêtrés. On le rencontre aussi en abondance dans certains terrains, et il existe dans plusieurs plantes, telles que la bourrache, la buglose, la pariétaire, la ciguë, le tabac, le soleil, etc.

Plusieurs chimistes se sont occupés de la théorie de la nitrification; elle laisse aujourd'hui peu d'incertitudes : nous présenterons ici celle qui s'accorde le mieux avec les observations de Gay-Lussac et celles de MM. Liebig et Kuhlmann.

On sait, d'après les expériences de Cavendish, qu'il se forme de l'acide azotique lorsqu'un mélange d'azote et d'oxygène est soumis à l'influence d'une série d'étincelles électriques en présence de l'eau ou d'un alcali. Il se produit aussi de l'acide azotique quand on fait passer de l'ammoniaque et de l'oxygène sur de la mousse de platine chauffée au rouge sombre : $AzH^3 + O^8 = AzO^5,3HO$.

Nous rappellerons de plus que Th. de Saussure a démontré que, dans certains cas, les substances organiques en décomposition peuvent agir comme la mousse de platine et déterminer des réactions chimiques par leur seule présence : c'est ainsi que du fumier, introduit dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène, détermine la combinaison de ces deux gaz, et forme de l'eau.

Les faits qui précèdent peuvent rendre compte des principaux modes de production du nitre.

En effet, l'expérience de Cavendish peut d'abord expliquer la formation de ce sel aux dépens de l'oxygène et de l'azote de l'air; ces deux gaz se combinent sous l'influence de l'électricité atmosphérique, en présence des carbonates alcalins et calcaires, pour former des azotates.

Mais les cas de formation du nitre en l'absence de toute substance azotée sont les plus rares, et il paraît démontré que le salpêtre prend ordinairement naissance lorsque les eaux, tenant en dissolution ou en suspension des substances animales, séjournent sur des corps divisés qui contiennent des carbonates alcalins ou calcaires. Ce fait permet d'expliquer aisément la production du nitre : l'azote que contiennent les substances

organiques se change d'abord en ammoniaque, qui, en présence de l'air et sous l'influence des corps divisés et des substances animales agissant comme la mousse de platine, est transformée en acide azotique; cet acide décompose les carbonates alcalins et calcaires, et forme des azotates de chaux et de potasse.

L'azotate d'ammoniaque, qui existe en petite quantité dans l'air, joue aussi un rôle important dans la nitrification; les deux éléments de ce sel peuvent concourir à la formation du nitre. En effet, l'azotate d'ammoniaque, en présence des carbonates calcaires et magnésiens, produit par double décomposition des azotates de chaux et de magnésie et du carbonate d'ammoniaque: la base de ce dernier sel, subissant à son tour l'action oxydante de l'air en présence des corps poreux, se trouve transformée en acide azotique, qui peut agir de nouveau sur les carbonates et former une nouvelle quantité de nitre (M. Kuhlmann).

On peut même admettre que l'oxydation directe des matières azotées produise de l'acide azotique qui se combine directement avec les bases terreuses (MM. Cloëz et P. Thenard).

On voit qu'il existe des relations incontestables entre trois grands phénomènes naturels, savoir, la décomposition des substances organiques, la nitrification et la fertilisation des terres. En effet, toute matière organique que l'on abandonne à l'air finit par se décomposer complétement : l'azote qu'elle contient se dégage à l'état de carbonate d'ammoniaque, qui, se répandant d'abord dans l'air, est continuellement ramené par les pluies à la surface de la terre. Là, une partie du carbonate d'ammoniaque agit comme engrais et se trouve absorbée par les plantes; l'autre se change en azotate d'ammoniaque, sous l'influence simultanée de l'oxygène de l'air, des corps poreux et des substances organiques en décomposition. L'azote des substances organiques peut donc se transformer tantôt en ammoniaque, tantôt en acide azotique, suivant qu'il se trouve placé sous des influences hydrogénantes ou oxygénantes.

POUDRE A TIRER.

Composition de la poudre.

La poudre est un mélange intime de nitre, de soufre et de charbon. On en distingue trois espèces principales : la *poudre de guerre*, la *poudre de chasse* et la *poudre de mine*.

La poudre de chasse fabriquée dans les poudreries de l'État est formée de :

Nitre........................	76,9
Charbon......................	13,5
Soufre.......................	9,6
	100,0

La poudre de mine contient:

Nitre	62
Charbon	18
Soufre	20
	100

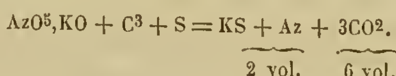
Le dosage des poudres de guerre est à peu près le même dans tous les pays. On conçoit qu'il n'y ait que de faibles différences dans la composition d'une matière qui, comme la poudre de guerre, doit remplir certaines conditions invariables.

Le tableau suivant fait connaître la composition des poudres de guerre employées dans les différents pays.

	NITRE.	CHARBON.	SOUFRE.
France, Prusse, États-Unis d'Amérique	75,00	12,50	12,50
Angleterre	75,00	15,00	10,00
Russie	73,78	13,59	12,63
Autriche	76,00	11,50	12,50
Espagne	76,47	10,78	12,75
Suisse (poudre ronde)	76,00	14,00	10,00
Hollande	70,00	16,00	14,00
Suède	75,00	9,00	16,00
Chine	75,00	14,40	10,60

Propriétés de la poudre. — On sait que la poudre s'enflamme facilement sous l'influence de la chaleur, et qu'elle développe presque instantanément un volume considérable de gaz qui agit alors comme un ressort énergique.

Il est facile de se rendre compte de l'effet dynamique de la poudre et de la grande quantité de gaz qu'elle produit; supposons en effet que l'on porte à une température élevée un mélange de salpêtre, de soufre et de charbon ; la formule suivante démontre que, dans cette combustion, il se forme du sulfure de potassium et une quantité de gaz considérable :



$$AzO^5,KO + C^3 + S = KS + \underbrace{Az}_{2\ vol.} + \underbrace{3CO^2}_{6\ vol.}$$

Il serait possible d'augmenter la quantité du gaz produit, en introduisant dans la poudre assez de charbon pour transformer en oxyde de carbone tout l'acide carbonique qui doublerait alors de volume; mais on diminuerait beaucoup la chaleur produite par la détonation, et nous verrons plus loin que l'élévation de température, au moment de la combustion, exerce une grande influence sur l'effet dynamique de la poudre.

La formule $AzO^5,KO + C^3 + S$ correspond aux nombres suivants :

Nitre	74,84
Charbon	13,32
Soufre	11,84

En comparant ces nombres théoriques avec les nombres donnés par la pratique, on reconnaît qu'ils se confondent presque

exactement; en effet la poudre de guerre a pour composition :

Nitre..........................	75,00
Charbon........................	12,50
Soufre.........................	12,50

On pourrait donc considérer la poudre à tirer comme un mélange, à proportions définies, dont la combustion doit donner naissance à 1 équivalent de sulfure de potassium, à 2 volumes d'azote et 6 volumes d'acide carbonique. Mais les produits de la combustion de la poudre ne sont pas aussi simples, il se forme, outre ces trois corps, de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfhydrique, de l'hydrogène carboné, du sulfure de carbone, du sulfate et du carbonate de potasse, du cyanure de potassium et de la vapeur d'eau.

Les proportions des corps employés pour la préparation de la poudre ne sont pas les seules conditions qui font varier le volume des gaz développés au moment de la combustion : l'état physique d'une poudre exerce aussi une grande influence sur ses effets balistiques.

Les grains de poudre doivent présenter une dureté assez grande pour que les frottements et les chocs qu'ils éprouvent pendant les transports et dans la confection des munitions, ne produisent pas une quantité considérable de poussier qui nuirait à la rapidité de l'inflammation de la poudre.

Une bonne poudre doit être assez dure pour ne pas s'égrener entre les doigts et ne pas les tacher.

Lorsque les grains de poudre n'ont pas subi le *lissage*, le plus léger frottement suffit pour en détacher une quantité considérable de *pulvérin*, ce qui diminue beaucoup l'effet balistique de la poudre.

Le lissage enlève les aspérités des grains, et leur donne du lustre et du poli en durcissant leur surface : toutefois, le lissage ne doit pas être trop prolongé, parce que le grain deviendrait moins facile à enflammer et ne serait plus homogène, surtout si le lissage était opéré sur un grain très-humide.

Le *grenage* peut faire varier les qualités d'une poudre : en comparant de la poudre grenée et de la poudre en masse, on reconnaît que la poudre grenée s'enflamme presque instantanément, parce que la flamme pénètre dans les interstices existant entre les grains, tandis que la poudre en masse brûle lentement et par couches. Une poudre en masse introduite dans une arme ferait *long feu*.

La grosseur du grain doit être appropriée à la nature de l'arme : dans les petites armes, on emploie toujours des poudres à grains fins.

Cette grosseur varie d'ailleurs suivant les espèces de poudre et leur mode de fabrication.

La densité influe beaucoup sur les qualités d'une poudre. Les poudres denses s'enflamment moins facilement que les poudres légères et poreuses; mais elles donnent moins de déchet dans le transport.

Les poudres qui émettent leur gaz trop rapidement sont nommées *brisantes;* elles portent une grande partie de leur effet sur les parois de l'arme, qu'elles peuvent faire éclater sans que leur puissance balistique s'accroisse dans une proportion considérable. Elles ont sous ce rapport de l'analogie avec les fulminates de mercure et d'argent, et avec l'or fulminant. Les fulminates la poudre au chlorate produisent toujours cet effet.

Les causes qui contribuent à rendre les poudres brisantes sont l'emploi d'un charbon trop inflammable, la légèreté du grain, ou le défaut de pression dans le mélange intime de nitre, de soufre et de charbon.

Un charbon de bois dur donne des poudres peu inflammables. Dans une bonne fabrication on doit donc observer un certain rapport entre l'état du charbon, la densité de la poudre et la grosseur du grain.

Un même mélange de nitre, de soufre et de charbon, produit une poudre de bonne qualité, ou bien une poudre brisante, suivant la grosseur, la forme, la densité du grain. C'est en faisant varier ces diverses conditions que l'on obtiendra une poudre de la qualité voulue.

La meilleure poudre pour une arme donnée est celle qui brûle d'une manière complète dans le temps que le projectile met à parcourir l'âme de la pièce, de manière à lui imprimer, non instantanément, mais successivement, toute la force de projection dont elle est susceptible (M. Piobert).

La poudre détone sous l'influence d'une étincelle électrique, d'un choc violent, par le contact d'un corps en ignition, ou par une élévation de température d'environ 300° : la flamme de l'alcool ou celle de l'hydrogène ne suffisent pas toujours pour produire l'inflammation de la poudre.

La poudre s'enflamme dans un briquet pneumatique avant que le volume de l'air soit réduit à un douzième du volume primitif.

On a cru pendant longtemps que le choc du fer contre un corps très-dur pouvait seul enflammer la poudre; mais l'expérience a montré que les chocs du cuivre contre le cuivre, du fer contre le marbre, peuvent également la faire détoner.

Le choc d'une balle de plomb lancée par un fusil enflamme la poudre placée sur du plomb ou même sur du bois.

Différentes causes peuvent accélérer ou retarder l'inflammation de la poudre : les poudres humides brûlent toujours plus lentement que les poudres sèches; les poudres anguleuses s'enflamment plus rapidement que les poudres rondes; les poudres non lissées sont plus inflammables que les poudres lissées.

La poudre ne s'enflamme que lorsqu'on la porte subitement à une température rouge; si on la soumet à l'action d'une chaleur lentement croissante, le soufre qu'elle contient fond et se sépare du mélange. On peut même distiller le soufre en chauffant la poudre dans le vide.

Le charbon ayant la propriété d'absorber l'humidité en raison de sa porosité, la poudre, quelle qu'en soit la qualité, ne peut

être conservée parfaitement sèche, même dans les meilleurs magasins : l'eau, en pénétrant dans le grain de la poudre, fait varier ses effets balistiques, détermine l'efflorescence du salpêtre à la surface du grain, détruit l'intimité du mélange et l'agrégation des composants.

Les poudres fabriquées avec du salpêtre pur absorbent l'humidité avec d'autant plus de rapidité et en quantité d'autant plus grande qu'elles contiennent plus de charbon et qu'il s'est formé plus de poussier : l'absorption de l'humidité est plus grande pour les poudres fabriquées avec du charbon roux, que pour celles qui sont faites avec du charbon noir.

Dans les magasins secs, les poudres ordinaires contiennent 0,5 à 0,6 pour 100 d'humidité, quand le salpêtre est très-pur ; lorsque la poudre est exposée pendant plusieurs mois dans des lieux très-humides, elle absorbe une quantité d'humidité beaucoup plus grande.

En général, la poudre à grains très-fins absorbe l'humidité plus rapidement que la poudre à gros grains.

Le résidu solide de la combustion de la poudre forme dans l'arme une crasse qui augmente d'épaisseur à chaque coup. Cet inconvénient est très-grave, surtout pour la poudre de chasse et la poudre de mousqueterie, et ne permet pas de faire un feu vif pendant un certain temps.

La quantité de crasse que produit une poudre dépend de la pureté de ses composants et de leurs proportions. Un excès de soufre, une trituration incomplète, sont des causes d'encrassement ; le degré de siccité et la rapidité de la combustion exercent aussi une grande influence sur l'encrassement.

Les poudres à très-gros grains ou les poudres employées humides laissent en brûlant beaucoup de crasse.

Les produits de la détonation de la poudre sont solides et gazeux.

Les produits solides sont, comme nous l'avons dit précédemment, du sulfure de potassium, du sulfate et du carbonate de potasse, du cyanure de potassium : ces différents corps se trouvent en grande partie entraînés par les produits gazeux et même volatilisés par la haute température qui résulte de la combustion de la poudre.

On a essayé de déterminer la nature des gaz provenant de la combustion de la poudre, en tassant de la poudre dans une petite cartouche de cuivre, l'enflammant et la portant ensuite sous une cloche remplie de mercure ; on obtient ainsi un mélange gazeux formé principalement d'acide carbonique, d'azote et d'oxyde de carbone. Toutefois nous ferons observer que les gaz qui se produisent ainsi ne peuvent être comparés à ceux qui prennent naissance dans les armes, parce que les conditions de combustion ne sont pas les mêmes.

Gay-Lussac a analysé les gaz de la poudre en faisant tomber de la poudre grain à grain dans un tube incandescent ; il a trouvé que ces gaz étaient formés de 50 parties d'acide carbonique, 5 d'oxyde de carbone et 42 d'azote.

M. Chevreul, en faisant brûler, sous une cloche pleine de mercure, de la poudre de guerre pulvérisée et tassée dans un petit tube de cuivre, a trouvé pour 100 parties de gaz, en volumes :

Acide carbonique	45,41
Azote	37,53
Gaz nitreux	8,10
Hydrogène sulfuré	0,50
Hydrogène carboné	3,59
Oxyde de carbone	4,87
	100,00

Ces gaz contenaient en outre une certaine quantité de vapeur d'eau.

La quantité de gaz que produit la poudre en brûlant est sujette à des variations dont la cause n'a pas encore été bien appréciée; théoriquement la quantité de gaz produit par la combustion de la poudre devrait être pour 100 grammes de poudre d'environ 50 litres supposés à la température de 0° et sous la pression de $0^m,76$.

Ainsi un litre de poudre pesant 900 grammes a donné 450 litres de gaz, supposés sous la pression de $0^m,76$ et à la température de 0° (Gay-Lussac).

Au moment où l'explosion a lieu, les gaz se trouvant portés à une température très-élevée qui les dilate considérablement, on peut admettre qu'un volume de poudre donne en brûlant au moins 2,000 volumes de gaz.

La température produite au moment de l'explosion doit être évaluée à plus de 1200°. Elle est suffisante pour faire fondre l'or, les pièces de monnaie, le cuivre rouge; elle ne détermine pas la fusion du platine.

Pour que cette élévation de température produise tout son effet, il faut que la combustion de la poudre se fasse très-rapidement, afin que la chaleur agisse sur le mélange gazeux, le dilate et augmente ainsi sa force élastique.

Nous allons maintenant indiquer les qualités que doivent présenter les différentes matières qui entrent dans la composition de la poudre.

Nitre.

Ce corps est toujours livré aux poudreries françaises par les raffineries de l'Etat dans un état de pureté presque absolue ; il ne doit jamais contenir plus de 3 millièmes de sels étrangers.

En France, on emploie le nitre en petits cristaux ; en Angleterre, on donne la préférence au nitre fondu.

Soufre.

On emploie en France le soufre distillé, et recueilli en masse

dans des barils, où on le coule pendant qu'il est liquide. Le soufre fondu est préféré à la fleur de soufre, qui n'est jamais pure, et contient une certaine quantité d'acide sulfurique et d'acide sulfureux. Tout le soufre destiné à la fabrication des diverses espèces de poudres provient de la raffinerie de Marseille.

Charbon.

Le choix et la préparation du charbon sont d'une grande importance dans la fabrication de la poudre.

Tous les bois ne sont pas également propres à fournir du charbon pour la poudre.

Le bois de bourdaine est presque exclusivement employé en France pour la fabrication du charbon destiné aux poudres de guerre et de chasse. Les bois de bourdaine, de peuplier, d'aune, de tremble, de tilleul et de saule sont à peu près également propres à la fabrication du charbon qui doit entrer dans la composition de la poudre de mine. Au besoin, les charbons de ces diverses espèces de bois serviraient pour toutes les poudres.

On coupe les pousses de bourdaine lorsqu'elles ont cinq ou six ans au plus; on leur enlève l'écorce, qui laisse en brûlant plus de cendre que l'aubier, et on choisit les brins dont le diamètre varie entre $0^m,015$ et $0^m,030$.

Le charbon est préparé en *fosses* ou en *vases clos*.

Carbonisation en fosses. — On établit une fosse de 3 mètres de longueur et 12 décimètres de profondeur, dont les parois sont en briques; on y introduit des bottes de bois du poids de 14 kilogrammes chacune, soutenues par une perche longitudinale, en laissant dans la fosse un vide que l'on remplit avec des branchages. On y met le feu, qui bientôt se répand dans la masse, et détermine l'affaissement du bois. A mesure que le vide se produit, on le remplit avec de nouvelles bottes de bois, de manière à combler la fosse.

Quand la combustion ne s'opère plus avec flamme, on considère la carbonisation comme achevée; pour arrêter la combustion, on recouvre la fosse d'un couvercle de tôle mouillé, puis d'une certaine quantité de terre. La fosse ne peut être vidée que deux ou trois jours avant l'opération : sans cette précaution, le charbon encore chaud s'enflammerait à l'air.

Ce procédé donne du charbon qui a besoin d'être trié avec le plus grand soin, pour en séparer les corps étrangers et les parties mal cuites, que l'on nomme *brûlots* ou *fumerons*.

Le rendement du bois en charbon propre à la fabrication de la poudre est de 20 p. 100.

La direction des poudres a remplacé les fosses par des chaudières de fonte, sur lesquelles on place un couvercle de tôle pour étouffer le feu. C'est ainsi qu'on prépare maintenant tout le charbon destiné aux poudres de guerre.

Carbonisation en vases clos. — Cette carbonisation s'opère en chauffant le bois dans des cylindres de fonte. Les matières vola-

tiles se dégagent par un tube, qui les mène dans une cheminée. Cette distillation se fait à une température qui n'atteint jamais le rouge. Elle doit être conduite lentement lorsqu'on veut préparer du charbon pour la poudre de choix : la distillation du bois, pour la poudre royale, dure environ douze heures. On obtient ainsi du *charbon roux*. C'est un charbon qui contient beaucoup d'hydrogène et d'oxygène, et qui est plutôt du bois torréfié réduit à l'état de fumeron, que du charbon pur. Le charbon roux ne contient pas au delà de 70 à 72 pour 100 de carbone.

100 parties de bois sec donnent environ 40 parties de charbon roux.

Fabrication de la poudre.

La fabrication de la poudre se fait par deux procédés principaux : 1° par le procédé des *pilons* ; 2° par celui des *meules*.

Procédé des pilons. — Dans ce procédé, la trituration s'effectue au moyen de pilons dans des mortiers de bois. Ces pilons (*fig.* 90) sont formés de pièces de bois de hêtre du poids de 20 kilogrammes, et garnis à leur extrémité d'une boîte pyriforme

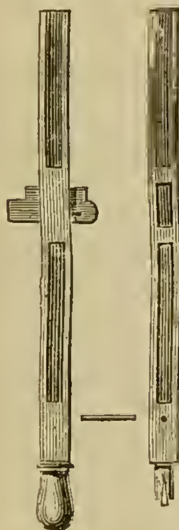


Fig. 90.

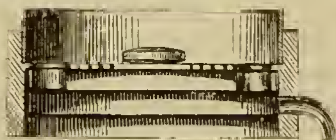


Fig. 91.

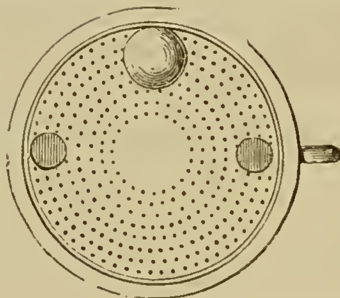


Fig. 92.

de bronze pesant aussi 20 kilogrammes environ. Les mortiers sont creusés dans une forte pièce de bois de chêne ; le fond de chaque mortier, qui doit offrir une grande résistance, est formé par une bille de bois debout. Les moulins à pilons sont mis en mouvement par une même roue hydraulique.

La mise en composition commence par le battage du char-

bon : le soufre est pulvérisé à part dans des tonnes de trituration. On place d'abord dans chaque mortier $1^{k},25$ de charbon, puis un mélange de $7^{k},50$ de salpêtre et $1^{k},25$ de soufre. Ces trois matières sont soumises à un battage dont la durée est de onze heures, et qui n'est interrompu que par des *rechanges* ou transports d'un mortier dans un autre, ayant pour but d'empêcher qu'un *culot* de matière n'adhère au fond du mortier. Après huit rechanges, le battage continue deux heures encore sans interruption. La matière doit être mouillée pour qu'elle puisse prendre corps. En sortant des pilons, elle forme une pâte dure et encore humide que l'on nomme *galette*. Cette galette, avant d'être grenée, est soumise à deux opérations préliminaires, le *guillaumage* et l'*essorage*. On fait passer la matière à travers un crible appelé *guillaume*, dont les trous ont un diamètre de 8^{mm} environ. L'ouvrier, par un mouvement de va-et-vient imprimé au crible, donne un mouvement circulaire à un tourteau de bois dur, de forme lenticulaire, placé sur le crible : ce tourteau concasse la galette (*fig.* 91 et 92).

L'essorage consiste à exposer à l'air le produit précédent pour lui faire subir un commencement de dessiccation qui facilite le *grenage*.

Le grenage donne à la poudre un grain uniforme. Il se fait au moyen d'un tourteau de bois sur des cribles de peau, dont les trous ont $2^{mm},40$ de diamètre pour la poudre à canon, et $1^{mm},50$ pour la poudre à mousquet.

On élimine le grain trop fin ou poussier, en le faisant passer à travers des *perces* plus petites.

Après ces diverses manipulations, la poudre est soumise à la dessiccation, soit en plein air, en l'étendant sur des draps, soit dans des séchoirs ou vastes caisses fermées, dans l'intérieur desquelles on lance l'air chaud qui s'échappe à travers la couche de poudre et se charge de son humidité. Cette dernière opération produisant une assez grande quantité de poussier, on soumet la poudre à l'*époussetage*, et il ne reste plus qu'à l'essayer et à l'embariller.

Procédé des meules. — Ce procédé est surtout employé pour la poudre de chasse.

1° On pulvérise le charbon et le soufre dans des tonnes de bois, contenant 120 kilogrammes de gobilles de bronze d'un diamètre de 6 à 7 millimètres.

Le charbon est introduit le premier par charges de 21 kilogrammes, et trituré seul pendant huit à douze heures. On y ajoute ensuite 15 kilogrammes de soufre qu'on fait tourner avec le charbon pendant quatre heures.

2° On prend 6 kilogrammes de ce mélange binaire et 20 kilogrammes de salpêtre, que l'on met avec 60 kilogrammes de gobilles, d'environ 5 millimètres de grosseur dans une tonne de cuir. La trituration du mélange ternaire s'opère dans l'espace de douze heures à la vitesse de 20 à 25 tours par minute.

3° Au sortir de la tonne, ce mélange est arrosé de 1 à 2 pour

100 d'eau, puis porté sous des meules de fonte, garnies d'un anneau de bronze du poids de 2,500 kilogrammes, que l'on nomme *meules légères*, par comparaison avec les meules plus pesantes qui servent pour la poudre royale (*fig.* 93).

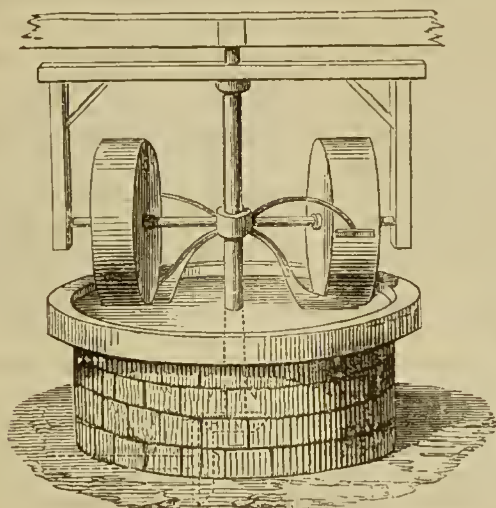


Fig. 93.

Le bassin dans lequel tournent les meules est en bois, on le charge à la fois de 50 kilogrammes de mélange que l'on triture pendant deux heures. En ralentissant la marche des meules à la fin de la trituration, on forme des galettes qui contiennent 2 à 3 pour 100 d'humidité.

4° On réduit ces galettes en grains au moyen d'une machine qui imprime le mouvement à huit tamis montés sur un même châssis, et qui grène environ 80 kilogrammes de galette par heure.

5° Le lissage s'opère dans des tonnes de bois, divisées en trois ou quatre compartiments par des cloisons transversales, et pouvant renfermer chacune 100 ou 150 kilogrammes de poudre. Les grains, en frottant sur eux-mêmes et sur les parois de la tonne, acquièrent, dans l'espace de vingt-quatre heures, la dureté et le lustre suffisants.

6° Le séchage s'opère, soit par l'exposition au soleil, soit sur une sécherie artificielle établie dans le système que nous avons déjà décrit précédemment.

(*) **Épreuve de la puissance balistique des poudres.**

La poudre de guerre, avant d'être livrée aux diverses *places approvisionnées* par la poudrerie, est soumise à des épreuves qui ont pour but de constater qu'elle remplit les conditions balis-

tiques exigées par les règlements. Une épreuve est faite sur chaque portion de 5,000 kilogrammes. L'appareil destiné à donner une mesure de la force de la poudre est connu sous le nom de *pendule balistique*.

Un cône creux de bronze est fixé à un axe horizontal mobile sur des coussinets : ce cône, appelé *récepteur*, porte intérieurement une masse de plomb ; une balle projetée par un canon de fusil avec une charge déterminée vient frapper la masse de plomb, où elle pénètre en imprimant au système un mouvement oscillatoire dont l'amplitude est d'autant plus grande que la poudre est plus forte.

L'angle d'écartement est donné par un limbe gradué, et une formule mathématique fait connaître la vitesse de la balle.

Le fusil chargé à balle est encore aujourd'hui l'instrument d'épreuve pour les poudres à canon et les poudres à mousquet : toutefois, dans les poudreries importantes, on établit un canon pendule destiné à l'épreuve de la poudre à canon.

On joint à l'épreuve du pendule balistique celle du *mortier éprouvette*.

L'axe du mortier est incliné à 45° : sa chambre reçoit 92 grammes de poudre ; le projectile est un globe de bronze, et la distance à laquelle il est projeté sert encore à apprécier l'énergie de la poudre. La portée minimum au-dessous de laquelle la poudre n'est pas admissible est de 225 mètres.

Quant à la vitesse initiale au pendule balistique, elle doit être au moins égale à 450 mètres par seconde, la charge du fusil étant de 10 grammes, et le diamètre de la balle de 16^{mm},3. Les balles sont tirées avec le canon du fusil d'infanterie.

Les poudres de chasse sont également soumises à des épreuves balistiques.

(*) **Analyse de la poudre.** — Pour analyser la poudre, on commence par déterminer la quantité d'eau qu'elle contient, en la soumettant, dans une étuve ou dans un tube traversé par un courant d'air, à une dessiccation à la température de 100° jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de son poids. La différence de poids, avant et après la dessiccation, donne la quantité d'eau contenue dans la poudre.

La proportion de nitre s'obtient en soumettant la poudre desséchée à l'action de l'eau qui dissout ce sel et laisse le soufre et le charbon. La liqueur et les eaux de lavage sont évaporées à siccité, et le résidu, fondu à une douce chaleur, donne le poids du nitre.

Il ne reste plus qu'à séparer le soufre du charbon. On peut épuiser ce mélange de soufre et de charbon desséché par du sulfure de carbone dissous dans l'alcool ou l'éther.

Le charbon ainsi séparé ne représentant pas du carbone pur, il est nécessaire d'en opérer la combustion dans l'appareil dont on se sert pour les analyses organiques. Cette analyse présente surtout de l'importance dans le cas des poudres faites avec du charbon roux qui renferme une proportion appréciable d'hy-

drogène, dont la présence exerce une grande influence sur la combustibilité de la poudre.

Quand on veut doser directement le soufre, il convient d'employer un autre mode de dosage plus exact que le précédent, et qui consiste à transformer ce corps en sulfate de potasse au moyen du nitre et du carbonate de potasse et à déterminer ensuite la quantité de sulfate de potasse produite, en le précipitant par un sel de baryte. Comme la réaction du nitre sur le soufre et le charbon donne lieu à une déflagration assez vive qui pourrait projeter une partie de la poudre et rendre l'analyse inexacte, on mêle le nitre avec un grand excès de sel marin pur qui, en agissant comme corps inerte, modère par sa présence l'action trop vive du nitre sur la poudre.

L'analyse s'exécute de la manière suivante : on pèse 5 grammes de la poudre à analyser, 5 grammes de carbonate de potasse pur, 5 grammes de nitre et 20 grammes de chlorure de sodium. On mélange intimement ces quatre corps et on les chauffe au rouge dans un creuset. Lorsque la réaction est terminée, on reprend la masse par l'eau et l'on traite cette dissolution par l'acide azotique, qui décompose le carbonate de potasse en excès. La liqueur est alors précipitée par le chlorure de baryum ; il se forme du sulfate de baryte insoluble, dont le poids fait connaître la quantité de soufre que contient la poudre (Gay-Lussac).

Pour doser le soufre de la poudre, il est plus commode et en même temps plus exact de faire bouillir un poids connu de poudre avec une dissolution concentrée de permanganate de potasse. Le soufre et le charbon passent à l'état de sulfate et de carbonate de potasse; on ajoute de l'acide chlorhydrique qui dissout l'oxyde de manganèse, et on précipite le sulfate de potasse par le chlorure de baryum.

Pour accélérer l'opération on peut d'abord traiter la poudre par une dissolution bouillante de potasse qui transforme le soufre en sulfure de potassium et en hyposulfite de potasse. Ces composés s'oxydent aisément à froid par le permanganate de potasse qui les change en sulfate.

Ce mode de dosage du soufre s'applique d'ailleurs à la plupart des composés sulfurés (MM. Cloez et Guignet).

(*) CHLORATE DE POTASSE. ClO^5,KO.

Équivalent = 1531,25 ou 122,5.

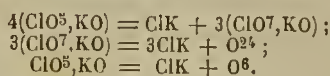
Le chlorate de potasse, découvert par Berthollet, a été désigné d'abord sous le nom de *muriate oxygéné de potasse*. Ce sel est incolore ; il cristallise en lames hexagonales symétriques et plus rarement en aiguilles.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se dédouble

d'abord en perchlorate de potasse et en chlorure de potassium; mais en même temps une partie du chlorate de potasse se décompose complétement en oxygène et en chlorure de potassium.

Le perchlorate de potasse qui s'est d'abord produit se décompose ensuite, sous l'influence d'une température plus élevée, en chlorure de potassium et en oxygène.

Ces différentes décompositions sont représentées par les formules suivantes :



$$4(ClO^5,KO) = ClK + 3(ClO^7,KO);$$
$$3(ClO^7,KO) = 3ClK + O^{24};$$
$$ClO^5,KO = ClK + O^6.$$

La formation du perchlorate, dans la réaction précédente, s'annonce par la production d'un corps blanc qui fond plus difficilement que le chlorate de potasse.

La présence de certains oxydes métalliques, tels que les oxydes de cuivre, de manganèse, facilite beaucoup la décomposition du chlorate de potasse. Sous l'influence de ces oxydes, le chlorate se décompose à une température beaucoup moins élevée, sans produire la plus faible quantité de perchlorate. Aussi profite-t-on souvent de cette propriété pour préparer facilement l'oxygène.

Le chlorate de potasse, en se décomposant, donne 0,3915 de son poids d'oxygène.

Lorsqu'on chauffe le chlorate de potasse dans une cornue de verre, on trouve toujours dans le col de la cornue une substance blanche et pulvérulente, qui n'est autre chose que du chlorate de potasse ou du chlorure de potassium qui ont été entraînés par le dégagement rapide de l'oxygène.

Les cristaux de chlorate de potasse sont anhydres, inaltérables à l'air. La solubilité de ce sel est représentée par les nombres suivants :

100 parties d'eau	à 0°	dissolvent	3,33	de chlorate.
—	à 15°,37	—	6,03	—
—	à 24°,43	—	8,44	—
—	à 35°,02	—	12,05	—
—	à 49°,06	—	18,98	—
—	à 74°,89	—	35,40	—
—	à 104°,78	—	60,24	—

(Gay-Lussac.)

On voit donc que le chlorate de potasse doit être considéré comme un sel peu soluble dans l'eau froide et beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante.

Lorsque le chlorate de potasse est pur, sa dissolution ne précipite pas l'azotate d'argent.

Le chlorate de potasse doit être considéré comme un oxydant très-énergique. La dissolution de chlorate de potasse mêlée à une petite quantité d'acide azotique est employée pour produire un grand nombre de phénomènes d'oxydation.

Un mélange de chlorate de potasse et de soufre ou de phosphore détone violemment par le choc. On peut aussi enflammer

par une compression subite, des mélanges formés par le chlorate de potasse avec le cinabre, le sulfure de potassium, le sucre, etc.

Le soufre, les corps résineux, s'enflamment lorsqu'on les mêle avec du chlorate de potasse et qu'on humecte le mélange avec de l'acide sulfurique concentré.

Les matières organiques non azôtées, chauffées avec du chlorate de potasse, sont transformées complétement en eau et en acide carbonique.

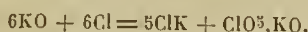
Ce sel fuse avec vivacité lorsqu'on le jette sur des charbons incandescents.

L'acide sulfurique décompose à froid le chlorate de potasse, qui prend aussitôt une teinte jaune très-foncée, et dégage de l'acide hypochlorique dont l'odeur est caractéristique : cette propriété permet de reconnaître de petites quantités de chlorate de potasse.



$$3KO,ClO^5 + 4SO^3,HO = KO,ClO^7 + 2(KO,HO,SO^3) + 2ClO^4 + 2HO.$$

Préparation. — On a préparé pendant longtemps le chlorate de potasse en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de carbonate ou d'hydrate de potasse :



$$6KO + 6Cl = 5ClK + ClO^5,KO.$$

On voit que, dans cette opération, le sixième de la potasse

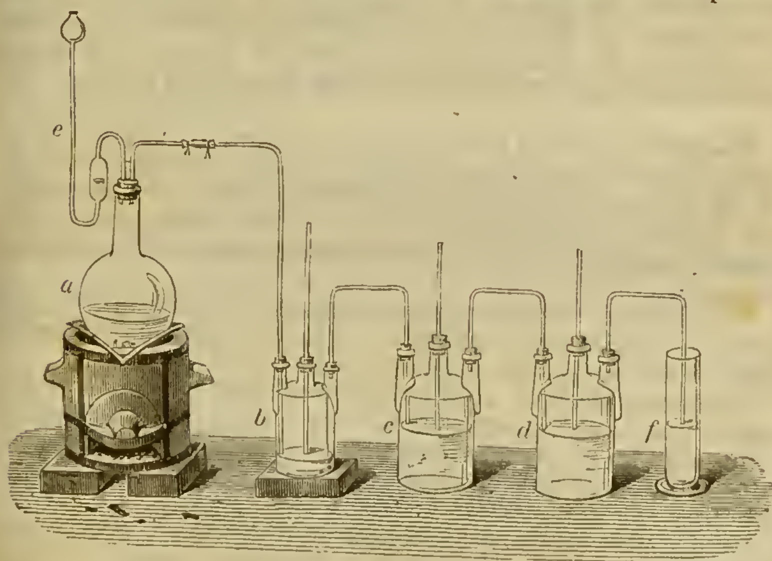


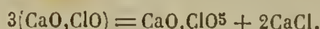
Fig. 94.

seulement entre dans le chlorate de potasse, et que les 5/6 forment un produit secondaire, le chlorure de potassium, qui

a peu de valeur. Aussi le prix du chlorate de potasse est-il resté pendant longtemps très-élevé. L'appareil employé dans cette préparation est représenté dans la figure 94. *a* est le ballon de verre dans lequel on a introduit le peroxyde de manganèse; *e*, le tube qui sert à verser l'acide chlorhydrique; *b*, le flacon laveur; *c*, *d*, *f*, les flacons qui contiennent les dissolutions de potasse.

On fabrique maintenant le chlorate de potasse par un procédé plus économique.

On fait arriver un excès de chlore dans un lait de chaux, et l'on obtient ainsi de l'hypochlorite de chaux en dissolution dans l'eau.



$$3(CaO,ClO) = CaO,ClO^5 + 2CaCl.$$

Cette dissolution est traitée par un sel de potasse (carbonate, sulfate ou chlorure : le chlorure est employé de préférence aux deux autres). L'hypochlorite de chaux se transforme alors en chlorure de calcium et en chlorate de chaux. Ce dernier sel réagit sur le chlorure de potassium, et produit du chlorate de potasse peu soluble, qui cristallise, et du chlorure de calcium, qui reste dans les eaux mères : $ClO^5,CaO + ClK = ClCa + ClO^5,KO$. Quelques cristallisations débarrassent le chlorate de potasse des sels étrangers qu'il peut retenir.

On obtient facilement le chlorate de potasse en faisant passer un courant de chlore dans un mélange de 7,6 parties de carbonate de potasse, et 16,8 parties de chaux hydratée; il se forme du chlorate de potasse, du carbonate de chaux et du chlorure de calcium; on traite la masse par l'eau bouillante, qui dissout le chlorure de calcium et le chlorate de potasse : ce dernier sel est purifié par cristallisation (MM. Graham et Liebig).

Usages. — On a essayé de faire entrer le chlorate de potasse dans la fabrication de la poudre; mais la poudre faite avec ce sel n'a pu être employée, parce qu'elle était inflammable par le choc ou le frottement, et que sa fabrication présentait de grands dangers. On a d'ailleurs constaté que cette poudre est brisante.

On a proposé depuis quelques années de remplacer le phosphore ordinaire par le phosphore rouge ou phosphore amorphe dans la fabrication des allumettes chimiques.

Cette modification du phosphore n'étant pas aussi inflammable que le phosphore ordinaire et n'étant pas vénéneuse, les allumettes au phosphore amorphe n'offrent pas les dangers d'incendie ou d'empoisonnement que présentent les allumettes ordinaires.

Un des procédés mis en usage pour l'emploi du phosphore amorphe consiste à l'étendre sur du papier après l'avoir mélangé avec de la gélatine et du verre pilé. On frotte sur ce papier une allumette soufrée garnie d'une pâte contenant des corps oxydants; une parcelle de phosphore rouge s'enflamme et détermine l'inflammation de l'allumette. Mais on peut frotter sur

un corps quelconque, soit le phosphore rouge, soit les allumettes, sans produire l'inflammation.

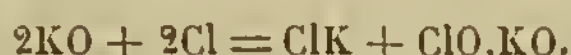
On a aussi remplacé le soufre dans les allumettes chimiques ordinaires, par l'acide stéarique fondu ou autres corps facilement inflammables et brûlant sans odeur désagréable.

HYPOCHLORITE DE POTASSE. ClO,KO.

Équiv. = 1131,25 ou 90,5.

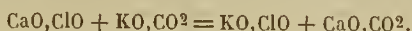
Ce sel possède une odeur de chlore qui rappelle celle de l'acide hypochloreux. Il est très-peu stable, détruit la plupart des substances organiques, et notamment les matières colorantes.

On l'obtient en faisant passer un excès de chlore dans une dissolution étendue de potasse, mais il est alors accompagné de chlorure de potassium ; ce mélange est connu sous le nom d'*eau de Javelle* :



$$2KO + 2Cl = ClK + ClO,KO.$$

On peut obtenir l'hypochlorite de potasse pur, en unissant directement l'acide hypochloreux à la potasse, ou en décomposant l'hypochlorite de chaux par le sulfate ou le carbonate de potasse.



$$CaO,ClO + KO,CO^2 = KO,ClO + CaO,CO^2.$$

L'eau de Javelle est employée dans l'industrie pour détruire les matières colorantes.

SULFATES DE POTASSE

L'acide sulfurique forme avec la potasse plusieurs combinaisons dont les mieux connues sont le sulfate de potasse neutre SO^3,KO, et le sulfate acide $2SO^3,KO,HO$.

SULFATE NEUTRE DE POTASSE. SO^3,KO.

Équiv. = 1089,25 ou 87,14.

Ce sel est anhydre; il cristallise en prismes à six faces terminés par des pyramides hexaèdres. Ses cristaux sont durs et croquent sous la dent; ils décrépitent quand on les chauffe, résistent à la température la plus élevée sans se décomposer, et entrent alors en fusion.

La solubilité de ce sel croît proportionnellement à la température :

100 parties	à 12°,7	dissolvent	10,5	de sulfate de potasse.
—	à 49°	—	16,9	—
—	à 101°,5	—	26,3	—

(Gay-Lussac.)

Le sulfate de potasse est complétement insoluble dans l'alcool; il est également insoluble dans une dissolution concentrée de potasse.

(*) Lorsqu'on le fond avec du sulfate de soude et qu'on dissout ensuite le mélange dans l'eau bouillante, la liqueur abandonne par le refroidissement des cristaux qui, en se déposant, jettent une vive lumière. Ce phénomène se présente même quelquefois dans la cristallisation du sulfate de potasse seul.

Ce dégagement de lumière n'a lieu que lorsque le sulfate de potasse a été préalablement fondu; il paraît devoir être attribué au passage du sulfate de potasse de l'état amorphe à l'état cristallin (M. H. Rose).

(*) Le sulfate de potasse s'unit à un équivalent d'eau dans une circonstance particulière, et forme de petits cristaux prismatiques qui se décomposent par l'action de l'eau bouillante. en produisant du sulfate de potasse anhydre. Ce sel hydraté prend naissance par l'exposition à l'air d'une dissolution de sulfite et d'hyposulfite de potasse (Pelouze).

Le sulfate de potasse existe en abondance dans les sels de varech. On le trouve aussi dans les eaux de la mer.

Il est employé en médecine comme laxatif. La fabrication de l'alun et celle du nitre en consomment de grandes quantités.

(*) BISULFATE DE POTASSE. $2SO^3,KO,HO$.

Équiv. = 1700,0 ou 136.

Ce sel peut être obtenu anhydre ou hydraté.

Pour obtenir le bisulfate de potasse hydraté $2SO^3,KO,HO$, on doit chauffer 2 parties de sulfate neutre de potasse avec une partie d'acide sulfurique monohydraté; le mélange entre en fusion, et l'on arrête la calcination quand il ne se dégage plus de vapeurs d'acide sulfurique. En reprenant la masse par l'eau bouillante, le bisulfate de potasse se dépose par le refroidissement sous la forme de prismes incolores.

La saveur du bisulfate de potasse est très-acide; ce sel rougit fortement la teinture de tournesol; il entre facilement en fusion sous l'influence de la chaleur, et devient très-liquide : il se dissout dans 2 parties d'eau froide et une partie d'eau bouillante. Cette dissolution, traitée par l'alcool, est décomposée en sulfate neutre de potasse, qui se précipite, et en acide sulfurique.

Le bisulfate de potasse se décompose vers 600° en acide sulfurique, acide sulfureux et oxygène, et en sulfate neutre de potasse. Cette propriété du bisulfate de potasse est utilisée dans

certaines analyses minérales : on conçoit en effet que certains corps, qui ne sont pas attaqués par l'acide sulfurique monohydraté dont l'action ne peut s'exercer au delà de 325°, point d'ébullition de cet acide, se trouvent au contraire attaqués lorsqu'on les calcine avec le bisulfate de potasse, qui ne dégage l'acide sulfurique ou ses éléments que vers 600°.

Le bisulfate de potasse anhydre peut être obtenu en faisant dissoudre le sulfate neutre de potasse dans l'eau et ajoutant à la dissolution 2 équivalents d'acide sulfurique monohydraté. Ce sel anhydre cristallise en aiguilles prismatiques; lorsqu'on l'expose à l'air humide, il se transforme peu à peu en bisulfate de potasse hydraté (M. Jacquelain),

Le bisulfate de potasse se combine avec quelques acides hydratés, tels que les acides azotique et phosphorique.

Il s'unit aussi au sulfate neutre de potasse en plusieurs proportions.

CARBONATES DE POTASSE

L'acide carbonique se combine avec la potasse en trois proportions pour former le carbonate neutre de potasse CO^2,KO; le sesquicarbonate de potasse $3CO^2,2KO$; le bicarbonate de potasse $2CO^2,KO$.

CARBONATE NEUTRE DE POTASSE. CO^2,KO.

Équiv. = 864,30 ou 69,14.

On appelait autrefois ce sel *alcali végétal, sel de tartre, alcali dulcifié*. Dans le commerce on le nomme ordinairement *potasse*.

Propriétés. — Le carbonate neutre de potasse a une saveur âcre et légèrement caustique. Il est très-soluble dans l'eau et déliquescent; l'eau en dissout, à la température ordinaire, un poids égal au sien; sa réaction est fortement alcaline. Il cristallise difficilement et forme des tables rhomboïdales qui contiennent 2 équivalents d'eau.

Le carbonate neutre de potasse est insoluble dans l'alcool. Il fond à la température rouge, et n'est pas décomposé par la chaleur seule; mais lorsqu'on le soumet à l'action de la vapeur d'eau, il est décomposé et se transforme en hydrate de potasse.

Le charbon, à une température très-élevée, agit sur le carbonate de potasse et met le potassium en liberté; c'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation ordinaire du potassium.

La chaux, en présence de l'eau, transforme le carbonate de potasse en hydrate de potasse.

Préparation. — Les végétaux contiennent de la potasse unie à divers acides organiques, tels que les acides acétique,

malique, oxalique, tartrique, etc. Lorsqu'on soumet ces sels à la calcination, on les décompose en carbonate de potasse qui se retrouve dans la cendre du végétal.

La potasse du commerce n'est autre que la partie soluble des cendres que l'on a évaporée à siccité.

Le carbonate de potasse provenant des cendres lessivées n'est pas pur; il est toujours mélangé à différents sels solubles, tels que le sulfate, le chlorure et le silicate potassiques.

La quantité de carbonate de potasse réel contenue dans les potasses du commerce varie suivant les essences de bois qui ont produit les cendres.

La potasse la plus pure est celle qui provient des cendres de bouleau, et la moins pure, celle du pin (M. Berthier). On peut dire que 100 kilogrammes de cendres donnent ordinairement 10 kilogrammes environ d'un résidu soluble qui porte le nom de *salin*.

Les sels qui accompagnent le carbonate de potasse étant beaucoup moins solubles que ce dernier sel, on purifie souvent les salins en les traitant par leur poids d'eau froide, qui dissout le carbonate de potasse et laisse la plus grande partie des sels étrangers.

La dissolution, évaporée à sec, donne du carbonate de potasse plus pur que le salin.

Le salin est ordinairement coloré en brun par des matières organiques; lorsqu'il a été calciné au contact de l'air, il devient blanc, et on lui donne le nom de *potasse perlasse*.

Les potasses portent, dans le commerce, des noms qui rappellent leur origine.

On connaît les potasses *d'Amérique, de Russie, des Vosges*, *de Trèves*, etc.

On prépare le carbonate de potasse parfaitement pur par l'un des procédés suivants :

1° On trouve dans le commerce du bicarbonate de potasse, que l'on peut facilement purifier par cristallisation : en soumettant ce sel à une légère calcination dans un creuset de platine, on le transforme en carbonate neutre de potasse.

2° On peut encore obtenir du carbonate de potasse en soumettant à la calcination de la crème de tartre (bitartrate de potasse). Le produit ainsi préparé porte le nom de *potasse du tartre*.

La manière la plus sûre d'obtenir du carbonate de potasse pur consiste à décomposer, par la chaleur, l'oxalate de potasse.

Le carbonate neutre de potasse s'obtient aussi en calcinant un mélange de bitartrate et d'azotate de potasse $C^8H^4O^{10},KO,HO + 2(AzO^5,KO) = 3(CO^2KO) + 5CO^2 + 5HO + Az$. Le produit de la calcination jouit de propriétés différentes suivant les proportions de bitartrate de potasse et de nitre qui ont été employées.

On donne le nom de *flux noir* au produit de la calcination d'un mélange de poids égaux de crème de tartre et d'azotate de potasse. Le flux noir contient toujours un excès de charbon qui

n'a pas été brûlé : il est employé dans les essais par voie sèche comme réductif et comme fondant.

Le *flux blanc* s'obtient en calcinant 1 partie de crème de tartre et 2 parties d'azotate de potasse. Il n'agit que comme fondant et non comme réductif, parce qu'il ne contient pas de charbon libre.

Usages. — Le carbonate neutre de potasse est surtout employé dans la fabrication des savons mous, dans celle du cristal et du cyanoferrure de potassium. Il sert aussi quelquefois à transformer en azotate de potasse les azotates de chaux et de magnésie contenus dans les matériaux salpêtrés.

(*) BICARBONATE DE POTASSE. $2CO^2,KO,HO$.

Équiv. = 1251,80 ou 100,14.

Le bicarbonate de potasse cristallise en prismes rhomboïdaux, qui contiennent un équivalent d'eau. Sa réaction est alcaline. Chauffé à 100°, il perd son eau et son acide carbonique, et se transforme en carbonate neutre. Il est inaltérable à l'air, et beaucoup moins soluble dans l'eau que le carbonate neutre de potasse ; il ne se dissout que dans quatre fois son poids d'eau froide.

Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, on le transforme d'abord en sesquicarbonate, et ensuite en carbonate neutre. Toutefois cette décomposition s'effectue avec assez de lenteur pour qu'on puisse purifier le bicarbonate de potasse sans perte considérable, en le laissant se déposer d'une dissolution bouillante.

La dissolution du bicarbonate de potasse ne doit jamais être faite dans un vase de fer, attendu qu'une certaine quantité de ce métal entrerait en dissolution et colorerait le sel en jaune.

Les sels de magnésie, qui sont immédiatement précipités par le carbonate neutre de potasse, ne sont pas troublés par le bicarbonate : cette propriété permet de distinguer facilement ces deux sels l'un de l'autre.

On prépare le bicarbonate de potasse en soumettant le carbonate neutre de potasse à l'action de l'acide carbonique.

Le bicarbonate de potasse est employé dans le traitement de la goutte et de la gravelle.

(*) SESQUICARBONATE DE POTASSE. $3CO^2,2KO$.

Équiv. = 2000,0 ou 160.

On prépare ce sel en faisant bouillir pendant quelque temps une dissolution de bicarbonate de potasse, ou en dissolvant dans l'eau 100 parties de carbonate neutre et 131 parties de bicarbonate, et faisant cristalliser la liqueur.

Le sesquicarbonate de potasse présente des caractères qui rappellent à la fois ceux du carbonate neutre et ceux du bicarbonate de potasse.

(*) COMPOSITION DES POTASSES DU COMMERCE.

Toutes les potasses contiennent une certaine quantité de soude. On doit les regarder comme des mélanges en proportions variables de potasse carbonatée ou hydratée, de sulfate de potasse, de chlorure de potassium et de carbonate de soude ; elles contiennent en outre de la silice, de l'alumine, de l'acide phosphorique, de la chaux, des oxydes de fer et de manganèse qui leur donnent une teinte rougeâtre ou bleuâtre.

Le tableau suivant représente la composition des potasses du commerce :

	POTASSE				
	de Toscane.	de Russie.	d'Amérique.	perlasse.	des Vosges.
Sulfate de potasse...	13,47	14,11	15,32	14,38	33,84
Chlorure de potassium	0,95	2,09	8,15	3,64	9,16
Carbonate de potasse.	74,10	69,61	68,07	71,38	38,63
Carbonate de soude...	3,01	3,09	5,85	2,31	4,17
Résidu insoluble. ...	0,65	1,21	3,35	0,44	2,68
Humidité...........	7,28	8,82	indéterm.	4,56	7,34
Acide phosphorique, chaux, silice, etc.. perte..............	0,54	1,07	indéterm.	3,29	4,20
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Comme il peut être important dans plusieurs industries de constater la présence du carbonate de soude que l'on introduit souvent frauduleusement dans les potasses du commerce, ou qui s'y trouve naturellement, nous indiquerons un procédé qui permet de reconnaître dans une potasse moins d'un centième d'un sel de soude.

On pèse 2 grammes environ de la potasse à essayer, que l'on dissout dans une petite quantité d'eau et que l'on décompose par un léger excès d'acide chlorhydrique. La liqueur est versée dans une petite capsule de platine et évaporée à sec afin de chasser l'excès d'acide chlorhydrique. On reprend le résidu par l'eau, et l'on verse dans la liqueur quelques gouttes d'une dissolution d'antimoniate de potasse grenu, préparé avec les précautions qui seront indiquées en traitant de l'antimoine. Pour peu que la potasse contienne de la soude, il se forme par l'agitation un précipité grenu d'antimoniate de soude, dont le poids permet d'apprécier la quantité de soude qui se trouvait dans la potasse essayée (Fremy).

(*) ALCALIMÈTRIE.

On donne le nom d'*alcalimétrie* aux opérations analytiques qui ont pour but de déterminer la quantité réelle d'alcali contenue dans les carbonates de potasse et de soude du commerce.

Ces sels ne sont presque jamais purs. Ils renferment ordinairement des matières insolubles, de l'eau, des chlorures et des sulfates. Dans la plupart des cas, le seul sel important à doser dans la potasse ou la soude du commerce, est l'alcali libre ou carbonaté ; les autres substances ont ordinairement peu de valeur, et l'on ne cherche pas à en évaluer la proportion dans les essais alcalimétriques.

Le principe de l'alcalimétrie est fort simple. Étant donné une dissolution étendue d'alcali libre, de carbonate, de chlorure et de sulfate de potasse ou de soude, si l'on introduit dans ce mélange un acide étendu, l'acide sulfurique, par exemple, cet acide porte uniquement son action sur l'alcali libre ou carbonaté : tant que l'acide n'est pas en assez grande quantité pour produire un sulfate neutre de la formule SO^3,MO, la liqueur possède une réaction alcaline ; lorsque la base est saturée, la liqueur devient neutre aux papiers réactifs ; mais pour peu qu'on dépasse le terme de saturation, et que l'on ajoute une quantité d'acide sulfurique plus grande que celle qu'il faut employer pour produire le sel neutre SO^3,MO, la liqueur rougit le papier bleu de tournesol : ce caractère indique la fin de l'opération. On déduit facilement du volume de liqueur acide employé le *titre pondéral* d'une potasse, c'est-à-dire le *nombre de centièmes de potasse pure* qu'elle contient.

Supposons qu'une potasse du commerce, qui est en général impure, soit au contraire parfaitement pure et représente un équivalent de carbonate de potasse CO^2,KO ; il faudra évidemment un équivalent d'acide sulfurique SO^3,HO pour décomposer ce sel. On aura $CO^2,KO + SO^3,HO = SO^3,KO + CO^2 + HO$.

Descroizilles introduisit un grand perfectionnement dans les analyses alcalimétriques, et les rendit véritablement pratiques, en substituant aux pesées les mesures de volumes ; il proposa le premier de déterminer la proportion d'acide sulfurique, en mesurant le volume de cet acide qu'il faut employer pour opérer la saturation, au lieu de le peser comme on l'avait fait avant lui.

Enfin Gay-Lussac, conservant le principe de Descroizilles, apporta de nouveaux perfectionnements aux analyses alcalimétriques et les rendit à la fois faciles et exactes. Nous emprunterons au travail de Gay-Lussac les détails suivants.

Au lieu de peser $4^{gr},807$ de la potasse à essayer, on en pèse $48^{gr},07$, c'est-à-dire dix fois plus ; on la dissout dans une quantité d'eau telle que la dissolution occupe un demi-litre ou 500 centimètres cubes, et, au moyen d'une pipette de 50 centimètres cubes, on en prélève la dixième partie, c'est-à-dire

4gr,807, qu'on transporte dans le vase où la neutralisation doit être faite.

On peut donc faire ainsi dix analyses avec un seul échantillon : au lieu d'employer, pour la saturation, de l'acide sulfurique concentré, on se sert d'acide étendu ; l'acide dont Descroizilles a proposé le premier l'emploi, et qui a été conservé par Gay-Lussac, est préparé avec 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté SO^3,HO dissous dans une quantité d'eau telle que le mélange occupe à la température de + 15° un volume de 50 centimètres cubes.

Pour préparer une certaine quantité de cet acide faible, qu'on appelle *acide sulfurique normal*, on dissout 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté dans l'eau, de manière à compléter le volume d'un litre. Cet acide contient, comme on le voit, l'acide sulfurique et l'eau dans le même rapport que l'acide de Descroizilles.

Pour apprécier le volume d'acide sulfurique nécessaire pour saturer la potasse, on introduit l'acide sulfurique normal dans une burette graduée qui porte le nom de *burette alcalimétrique*.

La burette alcalimétrique de Gay-Lussac est divisée en demi-centimètres cubes. Cent divisions de cette burette contiennent donc 50 centimètres cubes d'acide normal représentant 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté. Il est donc évident qu'une potasse essayée sous le poids de 4gr,807, qui exigerait pour sa neutralisation 100 divisions d'acide sulfurique normal contenues dans la burette, serait de la potasse absolument pure, et qu'une autre potasse qui exigerait 60 divisions d'acide normal contiendrait seulement 60 pour 100 de son poids de potasse réelle. Ces divisions ou degrés de la burette alcalimétrique expriment donc le *titre pondéral* de l'alcali soumis à l'expérience : 60 divisions de la burette indiquent que la potasse essayée contient par quintal métrique 60 kilogrammes de potasse pure.

Il ne faut pas confondre le titre pondéral avec le degré alcalimétrique d'un alcali.

Le *degré alcalimétrique de Descroizilles* n'a pas la même valeur que le degré centésimal : dans le procédé de Descroizilles, au lieu d'opérer dans chaque essai sur 4gr,807 de potasse, on opérait sur 5 grammes, et le degré alcalimétrique était le nombre de divisions d'acide sulfurique normal qu'il fallait employer à leur neutralisation. Quand on dit qu'un alcali marque 60 degrés alcalimétriques, cela signifie que 100 kilogrammes de la potasse essayée contiennent en potasse une quantité pouvant saturer 60 kilogrammes d'acide sulfurique concentré.

Détermination du titre pondéral d'une potasse.

Pour déterminer le titre pondéral d'une potasse, on prélève plusieurs échantillons de la potasse à essayer ; ces échantillons sont mêlés ensemble, réduits en poudre, et l'on en pèse 48gr,07. Cette quantité est introduite dans une éprouvette à

pied qui contient un demi-litre jusqu'à un trait marqué à la partie supérieure ; on y verse 3 ou 4 décilitres d'eau, et l'on facilite la dissolution du sel en l'écrasant avec une baguette de verre. Lorsque la dissolution est faite, cette baguette est lavée avec soin, et l'on complète le demi-litre en ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la surface du liquide affleure le trait.

On prend la dixième partie de la dissolution précédente, au moyen d'une pipette qui contient 50 centimètres cubes. On vide la pipette dans un vase de forme cylindrique qu'on place sur une feuille de papier blanc, afin d'apprécier aisément les changements de couleur que doit éprouver la dissolution alcaline, qu'on a eu soin de colorer légèrement en bleu avec du tournesol.

Après cette opération préliminaire, on remplit une burette graduée jusqu'à son zéro, avec de l'acide sulfurique normal, et l'on verse peu à peu cet acide dans le vase, auquel on imprime un mouvement giratoire.

La teinture de tournesol ne change pas d'abord de couleur, et l'acide carbonique ne se dégage pas, parce que cet acide se porte sur le carbonate de potasse qui n'a pas encore été décomposé et produit du bicarbonate de potasse. Mais lorsque la moitié de la saturation est dépassée, qu'elle est arrivée aux 11/20 environ, l'acide carbonique commence à se dégager et la liqueur prend une teinte d'un *rouge vineux* due à l'acide carbonique. On continue alors à verser l'acide normal, sans cesser d'agiter la liqueur ; on l'essaye de temps en temps, en y plongeant une baguette de verre et en faisant avec cette baguette un trait sur un papier bleu de tournesol. Tant que la marque laissée sur le papier ne se colore pas en rouge *d'une manière permanente*, c'est que la réaction acide est due à l'acide carbonique et qu'il reste encore du carbonate à décomposer ; mais lorsque la liqueur prend subitement la teinte *pelure d'oignon* et que le trait rouge fait sur le papier devient *persistant*, l'opération peut être considérée comme terminée.

On lit alors sur la burette le nombre des divisions employées à la saturation : s'il a fallu, par exemple, 55 divisions, c'est que la potasse contenait les 55 centièmes de son poids d'*alcali réel*.

Ordinairement, on ne se contente pas d'un seul essai ; on en fait deux ou trois : le premier sert à indiquer approximativement la limite de la saturation qu'on atteint avec plus d'exactitude en répétant l'expérience. Cette analyse ne demande que quelques minutes et donne à 4 ou 5 millièmes près le titre réel d'un alcali.

Si l'on veut rendre les analyses alcalimétriques très-exactes, il est indispensable de faire éprouver au titre observé une légère correction.

Pour reconnaître le moment où le carbonate de potasse est complétement décomposé, on est obligé d'ajouter un petit excès d'acide sulfurique, afin de donner à la liqueur une teinte pelure d'oignon ; le titre obtenu est donc toujours trop fort : pour le

rendre exact, il faut déterminer la quantité d'acide sulfurique qui a été ajoutée en excès.

Supposons que, la dissolution étant neutre, on ajoute deux gouttes d'acide sulfurique en excès, afin d'obtenir une liqueur qui produise sur le papier de tournesol des traits rouges persistants; pour déterminer la valeur de ces deux gouttes et les retrancher de l'indication donnée par la burette, on examine combien il faut de gouttes d'acide normal pour représenter une division de la burette, et on calcule la fraction de centimètre cube que représentent les deux gouttes d'acide employées pour rendre la teinte rouge persistante. Si, par exemple, chaque demi-centimètre cube, ou chaque grande division de la burette, représente 10 gouttes, dans l'exemple que nous avons choisi, il faudra retrancher deux dixièmes de division pour obtenir le titre réel.

Le titre, au lieu d'être 55, sera 55 — 0,2 = 54,8.

La potasse contiendra donc 54,8 pour 100 de son poids d'alcali réel, ou 548 kilogrammes par 1000 kilogrammes.

Détermination du titre pondéral d'une soude.

Le carbonate de soude du commerce n'a de valeur que par la soude qu'il contient à l'état de carbonate ou à l'état caustique. On en détermine le titre par une méthode entièrement semblable à celle qui a été décrite pour la potasse; seulement, comme l'équivalent de la soude est plus léger que celui de la potasse, il faut moins de soude pour saturer la même quantité d'acide, et au lieu d'employer $4^{gr},807$, on n'opère que sur $3^{gr},185$ de la soude à analyser.

Si cette quantité représentait de la soude pure, elle exigerait pour sa saturation 5 grammes d'acide sulfurique concentré ou 100 demi-centimètres cubes d'acide sulfurique normal (100 divisions de la burette alcalimétrique de Gay-Lussac).

Pour faire l'analyse d'une soude du commerce, on dissout $31^{gr},85$ de la soude à essayer dans une quantité d'eau telle que cette dissolution occupe 500 centimètres cubes. On prend 50 centimètres cubes de cette liqueur avec la pipette, et l'on opère la saturation en suivant les précautions indiquées précédemment. S'il faut pour la neutralisation 40 divisions de la burette, c'est que la soude essayée contient les 40 centièmes de son poids de soude pure NaO.

La soude du commerce contient quelquefois des sulfures, des sulfites ou des hyposulfites qui, se trouvant décomposés par l'acide sulfurique comme les carbonates, prennent une certaine quantité d'acide et rendent l'analyse inexacte. Dans ce cas, il est indispensable de transformer en sulfate les sels précédents en calcinant la soude avec quelques centièmes de chlorate de potasse (Gay-Lussac et Welter).

La soude du commerce contient assez souvent de la *soude caustique*; on peut en apprécier la proportion d'une manière suf-

fisamment exacte, en décomposant la soude, que nous supposons plus ou moins caustique, par un excès de chlorure de baryum. Le carbonate alcalin produit du carbonate de baryte, tandis que la soude libre, réagissant sur le chlorure de baryum, met en liberté une quantité de baryte proportionnelle à la quantité de soude existant dans le carbonate.

On jette la liqueur sur un filtre qui retient le carbonate de baryte produit par le carbonate de soude. On lave le précipité et l'on fait passer dans les liqueurs, réunies aux eaux de lavage, un courant d'acide carbonique. Le poids de carbonate de baryte obtenu en second lieu indique la proportion de soude libre contenue dans le carbonate de soude essayé (M. Barreswil).

(*) SILICATES DE POTASSE.

La silice paraît se combiner avec la potasse en un grand nombre de proportions. Si l'on fond une partie de silice avec quatre parties d'hydrate de potasse et que l'on reprenne la masse par l'eau, on obtient une liqueur qui donne par l'évaporation de petits cristaux nacrés de silicate de potasse.

Les anciens chimistes donnaient le nom de *liqueur des cailloux* aux dissolutions de silice dans la potasse.

Les silicates de potasse étant difficiles à obtenir purs, leur composition n'a pas été jusqu'à présent déterminée exactement. Le sel produit en faisant fondre de la silice avec du carbonate de potasse paraît avoir pour formule $SiO^3,3KO$.

Le silicate de potasse est quelquefois nommé *verre soluble.*

Les corps organiques qu'on a trempés dans une dissolution de verre soluble et ensuite desséchés, ne brûlent plus avec flamme.

On peut donc employer le verre soluble pour préserver de l'incendie le bois qui entre dans les constructions et les tissus inflammables (M. Fuchs).

En effet, les matières qui sont revêtues de cet enduit éprouvent une véritable distillation, mais ne peuvent brûler avec flamme, ce qui empêche le feu développé sur un point de se propager au delà.

On prépare d'une manière économique le verre soluble en faisant fondre ensemble, pendant six heures, dans un creuset de terre réfractaire, 10 parties de carbonate de potasse, 15 parties de quartz pulvérisé, et 1 partie de charbon. La masse que l'on obtient présente un aspect vitreux : elle est colorée en noir par le charbon qui s'y trouve en excès ; elle se dissout presque entièrement dans l'eau bouillante; sa dissolution est fortement alcaline.

Le silicate de potasse possède une tendance remarquable à former des silicates doubles; il entre dans la composition du verre de Bohême et dans celle du cristal.

On s'en sert aussi pour les peintures siliceuses et le durcissement des pierres calcaires (procédés Kuhlmann).

SODIUM. Na.

Équiv. = 287,5 ou 23.

Le sodium présente une grande analogie avec le potassium. Ce corps a été isolé par Davy en décomposant la soude par la pile. Peu de temps après, Thenard et Gay-Lussac démontrèrent qu'on peut obtenir le sodium par l'action du fer sur la soude, sous l'influence d'une température élevée.

On prépare actuellement le sodium par le procédé de M. Brunner, en décomposant le carbonate de soude par le charbon, à l'aide de l'appareil que nous avons décrit en traitant de la préparation du potassium (*fig.* 95).

D'importants perfectionnements ont été apportés récemment à la préparation du sodium et permettent d'obtenir facilement ce métal par grandes quantités. Dans le procédé de M. Brunner, le charbon tend à surnager le carbonate de soude fondu, de sorte que la décomposition de ce sel ne s'opérant qu'à la surface du bain est nécessairement très-lente. Mais si l'on ajoute au mélange une certaine quantité de craie (carbonate de chaux), le charbon reste intimement mélangé au carbonate de soude ; la réduction de ce sel s'opère beaucoup plus vite et à une température moins élevée. La proportion de craie doit être à peu près le dixième du poids total du mélange.

Les travaux de M. H. Sainte-Claire Deville ont permis de préparer ce métal industriellement et de l'employer aujourd'hui à l'extraction de plusieurs autres métaux.

Grâce à ces perfectionnements, le kilogramme de sodium, qui, au commencement du siècle, valait 10,000 francs, revient aujourd'hui à 9 fr. 25.

Propriétés. — Le sodium est d'un blanc d'argent, d'un éclat métallique, quand il est récemment coupé ; mais il se ternit presque immédiatement au contact de l'air. Sa densité est 0,972. Il entre en fusion à 90°, et se volatilise à une température rouge.

Le sodium est moins volatil que le potassium. Il décompose l'eau, comme ce dernier métal, à la température ordinaire. Lorsqu'on jette sur l'eau un morceau de sodium, il se fait un vif dégagement d'hydrogène ; mais la chaleur produite par l'action de ce métal sur l'eau n'étant pas aussi forte que pour le potassium, le gaz ne s'enflamme pas.

Si l'on rend l'eau visqueuse en y dissolvant de la gomme, afin de ralentir le mouvement du métal, ou que l'on jette le sodium dans un verre qui ne contient que quelques gouttes d'eau, il y a moins de perte de chaleur, le métal devient incandescent, et détermine bientôt l'inflammation de l'hydrogène.

Les autres propriétés du sodium se rapprochent entièrement de celles du potassium.

La grande affinité du sodium pour l'oxygène fait employer ce métal à l'extraction d'un grand nombre de métaux qu'il avait été très-difficile jusqu'à présent d'extraire de leurs oxydes.

Fig. 93.

Le sodium se combine avec l'oxygène en trois proportions, et forme les oxydes suivants :



$$Na^2O — NaO — Na^2O^3.$$

(*) Le sous-oxyde et le peroxyde se préparent comme le sous-oxyde et le peroxyde de potassium, et présentent les mêmes propriétés. Ainsi, le sous-oxyde de sodium est décomposé par l'eau

en dégageant de l'hydrogène ; le peroxyde perd 1 équivalent d'oxygène quand on le traite par l'eau, et donne 2 équivalents de soude : $Na^2O^3 + 2HO = 2(NaO,HO) + O$.

On constate aussi beaucoup d'analogie entre le protoxyde de sodium (soude) et le protoxyde de potassium (potasse).

SOUDE. NaO.

Équiv. = 387,50 ou 31.

On peut obtenir la soude anhydre NaO, en chauffant un équivalent de sodium (287,17) dans une quantité d'oxygène représentée par 100 parties.

L'hydrate de soude s'obtient, comme l'hydrate de potasse, par la décomposition du carbonate de soude par la chaux. Il se forme du carbonate de chaux et de l'hydrate de soude qui porte le nom de *soude à la chaux*. Cet hydrate, purifié par l'alcool, donne la *soude à l'alcool*.

On peut encore obtenir une dissolution de soude pure, en calcinant l'azotate de soude avec du bioxyde de manganèse, et reprenant la masse par l'eau (Wöhler).

L'hydrate de soude produit, comme l'hydrate de potasse, une élévation considérable de température en se dissolvant dans l'eau.

On peut facilement distinguer l'un de l'autre ces deux hydrates en les abandonnant à l'air ; la potasse reste déliquescente, tandis que la soude, après s'être d'abord liquéfiée, absorbe peu à peu l'acide carbonique de l'air, et se transforme en carbonate de soude, qui est efflorescent et tombe bientôt en poussière.

L'action des différents métalloïdes sur la soude est exactement la même que sur la potasse.

Les dissolutions de soude obtenues directement en traitant les carbonates par la chaux sont employées dans l'industrie, pour la fabrication des savons durs.

CARACTÈRES DES SELS DE SOUDE

Les sels de soude ne présentent pas des caractères bien tranchés. Après s'être assuré qu'un sel ne précipite pas par les carbonates solubles, et qu'il est par conséquent à base de potasse, de soude, de lithine ou d'ammoniaque, on examine successivement les caractères des sels d'ammoniaque, de potasse et de lithine, et l'on reconnaît que le sel est à base de soude, lorsqu'il ne présente aucune des propriétés des sels formés par les trois bases précédentes.

(*) Il existe cependant deux moyens directs de caractériser les sels de soude.

1° Le periodate de potasse basique, en dissolution concentrée, forme dans les sels de soude un précipité blanc peu soluble.

2° L'antimoniate de potasse *grenu*, dissous dans l'eau froide,

produit dans les sels de soude, même étendus, un précipité blanc, cristallin, qui exige environ 300 parties d'eau pour se dissoudre (Fremy).

Les sels de soude possèdent en outre la propriété de colorer en jaune la flamme extérieure du chalumeau.

CHLORURE DE SODIUM. ClNa.

Équiv. = 731,25 ou 58,50.

Le chlorure de sodium, nommé souvent *sel marin*, *sel de cuisine*, est incolore, d'une saveur salée, mais agréable, d'une densité égale à 2,13. Il est à peine soluble dans l'alcool anhydre. Sa solubilité dans l'eau augmente peu avec la température.

100 parties d'eau	à 15°	dissolvent	35,81	de sel marin.
100 —	à 109°	—	40,38	—

Le sel marin est donc presque aussi soluble à la température ordinaire qu'au point d'ébullition de l'eau qui en est saturée : aussi une dissolution de chlorure de sodium, saturée et bouillante, n'en laisse-t-elle déposer que de petites quantités en se refroidissant.

Cette propriété permet de séparer facilement le sel marin de la plupart des autres sels, et particulièrement de l'azotate de potasse, dont la solubilité dans l'eau augmente beaucoup avec la température. On comprend en effet qu'en traitant par de l'eau bouillante un mélange de sel marin et d'azotate de potasse une grande partie de l'azotate de potasse se dépose par le refroidissement, tandis que le sel marin reste en dissolution dans l'eau.

Le sel marin cristallise en cubes ou en trémies, qui sont produites par l'agglomération symétrique d'une foule de petits cubes. Ces cristaux sont anhydres et décrépitent fortement lorsqu'on les chauffe à 200 ou 300°. Ils se conservent à l'air par un temps sec, mais commencent à entrer en déliquescence quand l'hygromètre de Saussure marque 80°.

Lorsqu'on fait cristalliser le chlorure de sodium à — 12°, ce sel se dépose en tables hexagonales symétriques, qui contiennent 4 équivalents d'eau (NaCl + 4HO). Ces cristaux perdent leur eau très-facilement.

Le chlorure de sodium est fusible au rouge, et se volatilise à une température plus élevée, en produisant des fumées blanches. Cette vaporisation se fait beaucoup plus facilement dans un courant de gaz.

Le sel marin fondu peut cristalliser en cubes par le refroidissement. Dans cet état, il ne décrépite pas lorsqu'on le chauffe.

Quelques oxydes, et principalement l'oxyde de plomb, décomposent le sel marin dissous dans l'eau en produisant un chlorure métallique et de la soude caustique. Cette réaction se

fait avec assez de facilité pour qu'on ait pensé à préparer industriellement la soude en traitant le sel marin par la litharge :

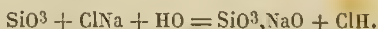


$$ClNa + PbO = NaO + ClPb.$$

Mais la soude ainsi produite contient toujours en dissolution une quantité considérable d'oxyde de plomb. Le procédé de Leblanc présentant d'ailleurs des avantages incontestables sur tous les autres procédés de fabrication de la soude artificielle, on a dû renoncer à utiliser l'action de la litharge sur le sel marin dans la préparation de la soude.

Le sel marin, décomposé par un excès de litharge, forme un oxychlorure de plomb hydraté, insoluble dans l'eau, qui devient jaune par la chaleur.

Lorsqu'on chauffe un mélange de silice et de sel marin bien desséché, il ne se produit aucune réaction; mais si l'on fait arriver sur le mélange un courant de vapeur d'eau, il se forme du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique :

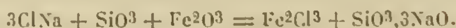


$$SiO^3 + ClNa + HO = SiO^3,NaO + ClH.$$

C'est sur cette réaction qu'est fondé l'emploi du sel marin dans le vernissage de quelques poteries, telles que les grès. On jette dans le four une certaine quantité de sel marin humide, qui se volatilise, et qui, en présence de la silice existant dans la pâte de la poterie et de la vapeur d'eau, produit du silicate de soude qui forme une couche vitreuse à la surface de la poterie.

On a jusqu'à présent essayé sans succès d'appliquer industriellement la réaction de la vapeur d'eau sur le mélange de silice et de sel marin, pour produire du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique. L'acide que l'on obtient ainsi est trop faible pour être livré au commerce, et de plus, le silicate de soude qui se forme recouvre le mélange de sel marin et de silice, et l'empêche d'être attaqué complètement par la vapeur d'eau.

Le sel marin peut encore produire du silicate de soude, quand on le chauffe avec de la silice et du peroxyde de fer. Il se forme du perchlorure de fer qui se volatilise :



$$3ClNa + SiO^3 + Fe^2O^3 = Fe^2Cl^3 + SiO^3,3NaO.$$

Usages. — Les usages du sel marin sont nombreux ; ce sel sert à la préparation du sulfate de soude et de la soude artificielle ; il est employé, comme nous l'avons dit, dans le vernissage des poteries. Il sert à préparer l'acide chlorhydrique. On l'emploie aussi dans la fabrication des chlorures décolorants pour produire du chlore. L'économie domestique et l'agriculture en consomment de grandes quantités.

Le chlorure de sodium est un des sels les plus répandus dans la nature. Il existe en quantité considérable dans les eaux de toutes les mers, dans celles de plusieurs lacs et sources. Il forme

dans l'intérieur de la terre des couches abondantes, et porte alors le nom de *sel gemme* ou *sel de roche*.

L'eau de la mer contient en moyenne :

Chlorure de sodium.....................	2,50
Chlorure de magnésium..................	0,35
Sulfate de magnésie....................	0,58
Carbonates de chaux et de magnésie.......	0,02
Sulfate de chaux.......................	0,01
Eau....................................	96,54
	100,00

Sel gemme.

Le sel gemme est cristallisé; il se présente souvent en masses d'un blanc laiteux; il offre un clivage cubique facile. On le rencontre quelquefois en masses fibreuses.

Il est ordinairement coloré en gris par une petite quantité de bitume; il possède souvent une teinte rougeâtre, qui est due à la présence de l'oxyde de fer.

Le sel gemme se trouve, tantôt en couches contemporaines dans le terrain de trias et particulièrement dans la formation des marnes irisées (Vic, Dieuze, Norwich), tantôt en masses d'origine postérieure, en relation avec des roches ignées, des amas de gypse, de bitume, et souvent de soufre, soit dans les terrains jurassiques (Bec, Salzbourg), soit dans les terrains de craie (Pyrénées, Catalogne, Gallicie), soit même dans les terrains tertiaires.

Le sel gemme est quelquefois d'une grande pureté : tel est celui de Wieliczka; mais il est souvent mêlé de sulfate de chaux, d'argile, etc.

Il faut alors le dissoudre dans l'eau et évaporer sa dissolution. On opère ainsi :

Dans l'axe d'un trou de sonde qui descend jusqu'au milieu de la mine, on place un long tube percé d'ouvertures à sa partie inférieure; on descend dans ce tube les conduits d'une pompe aspirante. Ces trous de sonde sont forés dans le voisinage d'une source, dont l'eau peut être facilement détournée pour se rendre dans un bassin creusé auprès du trou de sondage. On fait arriver l'eau dans le trou, et quand elle a séjourné un temps assez long pour être suffisamment saturée, on l'en retire avec la pompe pour la soumettre ensuite à l'évaporation. Les eaux salées sont presque pures, et contiennent 27 pour 100 de sel lorsqu'elles sont complétement saturées.

Certains échantillons de sel de Wieliczka présentent une particularité curieuse.

Lorsqu'on met ce sel dans l'eau, il fait entendre une suite de décrépitations, et dégage un gaz, qui paraît être tantôt de l'hydrogène protocarboné pur, tantôt un mélange d'hydrogène protocarboné, d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Il est probable que le gaz s'est trouvé emprisonné sous une pression plus ou moins forte dans l'intérieur des cristaux de sel, dont il brise les

couches dès qu'elles se trouvent amincies par l'action de l'eau, et produit alors une décrépitation (MM. Dumas et H. Rose).

On a essayé en France de vendre du sel gemme pulvérisé ; mais jusqu'à présent ce produit n'a pas été admis dans la consommation, sans doute à cause des corps étrangers qu'il retient presque toujours et de la lenteur avec laquelle il se dissout dans l'eau.

Le sel gemme présente toutes les propriétés du sel marin ordinaire; toutefois il est attaqué beaucoup plus lentement que ce dernier sel par l'acide sulfurique monohydraté, et ne décrépite pas lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur ; sous ce double rapport, il ressemble au sel marin fondu.

Extraction du chlorure de sodium. — Quand le sel gemme est suffisamment pur, on l'exploite par puits et galeries, ou à ciel ouvert si la couche qu'il occupe n'est pas très-profonde ; on le livre au commerce après l'avoir concassé ou pulvérisé.

Lorsque le sel est impur, on le dissout dans l'eau et on le fait cristalliser par évaporation. Le plus souvent la dissolution s'opère en faisant arriver de l'eau douce jusqu'à la couche de sel

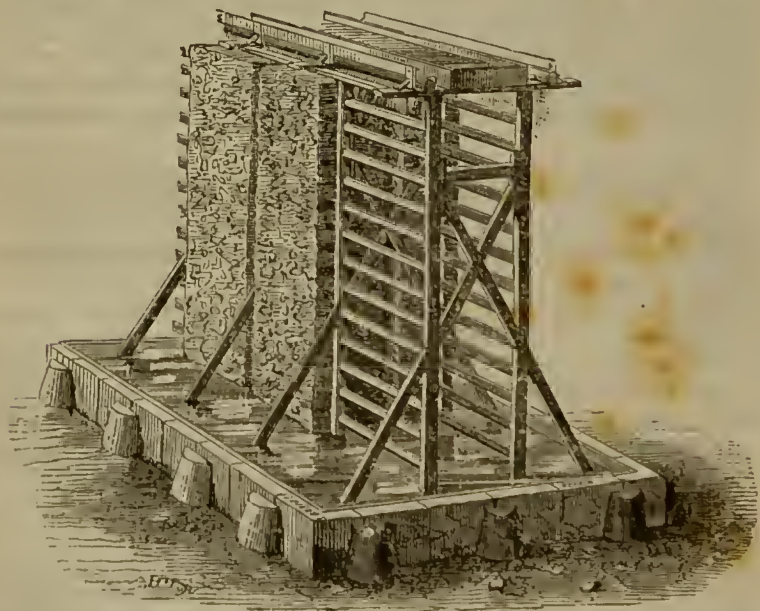


Fig. 96.

au moyen d'un trou de sonde ; l'eau saturée de sel est retirée par des pompes et évaporée dans des chaudières.

Pour extraire le sel tenu en dissolution dans les sources salées, comme ces eaux sont en général loin d'être saturées, on com-

mence par évaporer les eaux à l'air libre dans des appareils nommés *bâtiments de graduation,* qui sont disposés de manière à offrir une grande surface d'évaporation.

Les bâtiments de graduation se composent de vastes hangars, dans lesquels on entasse des fagots d'épines de manière à former un parallélipipède rectangle. L'eau salée arrive au sommet des bâtiments de graduation dans des canaux qui communiquent avec des rigoles, portant des échancrures latérales qui déversent l'eau sur les fagots (*fig.* 96); l'eau en tombant se divise en gouttelettes, et par suite s'évapore rapidement : le bâtiment est recouvert d'un toit qui le préserve de la pluie; on change à volonté la distribution des eaux, suivant la direction du vent, qui exerce une grande influence sur la rapidité de l'évaporation.

Les bâtiments de graduation sont ordinairement divisés en deux sections. La première reçoit les eaux de la source salée; la seconde, les eaux qui ont déjà circulé sur les fagots.

Des pompes placées dans les intervalles, et mises en mouvement par des roues hydrauliques, élèvent l'eau des réservoirs inférieurs et la portent dans des conduits qui la déversent sur les fagots.

A mesure que l'eau se concentre, il se dépose sur les fagots du sulfate de chaux mélangé ordinairement de carbonate de chaux et d'oxyde de fer; ces dépôts sont enlevés de temps en temps.

Lorsque l'eau est arrivée à une concentration qui correspond à environ 20 pour 100 de sel, on termine l'évaporation dans des chaudières.

On extrait le sel contenu dans l'eau de mer en soumettant cette eau à une évaporation spontanée dans des réservoirs, qui portent le nom de *marais salants* et présentent une grande surface pour une faible profondeur.

Ce procédé est le plus employé en France, sur les côtes de l'Océan et de la Méditerranée.

On fait arriver l'eau de la mer, dans de vastes bassins (*marais salants*) creusés dans le sol et rendus imperméables par une couche d'argile. Ces bassins, très-peu profonds, sont divisés en petits compartiments correspondant les uns dans les autres, et disposés de manière à permettre au liquide de s'écouler très-lentement, à l'aide d'une pente convenablement ménagée, et de se rendre dans des bassins plus petits où l'évaporation s'effectue d'une manière assez rapide. Ces eaux, qui, en se concentrant, ont laissé déposer une partie des sels insolubles qu'elles contenaient, se rendent dans un réservoir, d'où elles sont extraites à l'aide de pompes qui les amènent dans de nouveaux bassins d'évaporation, où elles laissent déposer le sel marin. L'opération continue pendant plusieurs mois, tant que dure la belle saison.

On réunit en tas le sel obtenu pour le laisser égoutter; en cet état il est suffisamment pur pour qu'on puisse le livrer au commerce.

Traitement des eaux-mères. — Les eaux-mères des marais salants étaient rejetées à la mer jusqu'à l'époque où M. Balard fit connaître des moyens pratiques d'en retirer du sulfate de soude et des sels de potasse.

Le principe de la fabrication du sulfate de soude avec les eaux-mères des marais salants consiste à extraire le sulfate de magnésie des eaux-mères, puis à former, avec ce sel et un excès de sel marin, du sulfate de soude et du chlorure de magnésium qui reste en dissolution.



$$MgO,SO^3 + NaCl = MgCl + NaO,SO^3.$$

On peut dans cette fabrication, soit utiliser les variations naturelles de température qui se produisent en été et en hiver, soit avoir recours à un refroidissement artificiel.

Lorsque les eaux de la mer, concentrées à la manière ordinaire pendant l'été, ont déposé une partie du sel marin qu'elles contiennent, on les conserve dans de vastes réservoirs ou bassins, présentant moins de surface, mais beaucoup plus de profondeur que ceux dans lesquels se fait la cristallisation du sel marin, afin que les eaux pluviales les affaiblissent le moins possible ; ces réservoirs sont construits dans des terrains argileux ; ils communiquent avec des pièces maîtresses où l'on fait écouler les eaux-mères pendant l'hiver, en ayant soin que ces eaux n'y occupent qu'une profondeur de quelques décimètres, afin qu'elles se mettent plus facilement en équilibre de température avec l'atmosphère.

La cristallisation du sulfate de soude commence à devenir abondante, lorsque les eaux marquent 27° à l'aréomètre, et que la température ne dépasse pas — 4°.

Dans les pays froids, où l'on ne peut appliquer à l'eau de mer la méthode des marais salants, on extrait le sel en exposant l'eau de mer dans des bassins aux plus grands froids de l'hiver : l'eau se divise en deux parties : l'une se solidifie d'abord, c'est de l'eau presque pure, tandis que l'autre reste liquide et retient en dissolution tous les sels solubles : en enlevant de temps en temps les glaçons qui se sont formés, on finit par obtenir une eau très-chargée de sel que l'on évapore ensuite dans des chaudières.

Le sel obtenu par cette méthode est impur. Ainsi le sel d'Oustkout contient sur 100 parties :

Sel marin	74,85
Sulfate de soude	15,20
Chlorure d'aluminium	1,17
Chlorure de calcium	5,21
Chlorure de magnésium	3,57
	100,00

(M. Hess.)

On pourrait préparer des sels beaucoup plus purs en traitant les eaux de la mer par la chaux avant l'action du froid ; on pré-

cipiterait ainsi la magnésie et l'alumine, et on éviterait en grande partie la production du sulfate de soude.

SULFURES DE SODIUM.

Il existe six composés sulfurés de ce métal.



NaS, — NaS^2, — NaS^3, — NaS^4, — NaS^5, — NaS,HS.

Les sulfures de sodium correspondent, par leurs propriétés et leur mode de préparation, aux sulfures de potassium.

Le *monosulfure de sodium* NaS cristallise en gros prismes incolores, d'une réaction fortement alcaline; sa saveur est à la fois caustique et sulfureuse. Il contient 9 équivalents d'eau de cristallisation, et produit un abaissement considérable de température en se dissolvant dans l'eau.

Le monosulfure de sodium se prépare avec facilité : sa dissolution, qui est incolore, se conserve longtemps sans altération sensible; on doit donc le considérer comme un réactif précieux, qu'on emploie souvent comme sulfure soluble.

On prépare le monosulfure de sodium en recevant dans de la soude (lessive des savonniers) marquant 36° à l'aréomètre de Baumé, un courant d'acide sulfhydrique produit par l'action de l'acide chlorhydrique étendu de 3 parties d'eau sur les sulfures de baryum ou de strontium. Ces sulfures s'obtiennent en chauffant le sulfate de baryte ou le sulfate de strontiane avec du charbon.

Le tube qui amène le gaz dans la dissolution doit être d'un très-grand diamètre, afin que les cristaux de sulfure ne l'obstruent pas.

L'hydrogène sulfuré est absorbé complétement, quelle que soit la rapidité avec laquelle il arrive dans la dissolution alcaline. Deux litres de lessive des savonniers exigent deux ou trois heures pour leur saturation. La liqueur ne tarde pas alors à se prendre en une masse cristalline qu'on égoutte et qu'on fait ensuite redissoudre à chaud.

On obtient par le refroidissement de cette dissolution de beaux cristaux de sulfure de sodium pur.



AZOTATE DE SOUDE. AzO^5,NaO.

Équivalent = 1062,5 ou 85.

On donne souvent à l'azotate de soude le nom de *nitre cubique* ou *quadrangulaire*. Ce sel est incolore et cristallise en rhomboèdres qui se rapprochent beaucoup du cube; ses cristaux sont anhydres. Lorsqu'on chauffe l'azotate de soude, il se décompose d'abord en azotite, et se transforme ensuite en soude anhydre.

Ce sel est plus soluble à la température de 0° qu'à la température ordinaire.

L'azotate de soude attire promptement l'humidité ; aussi n'a-t-on jamais pu le faire entrer dans la fabrication de la poudre.

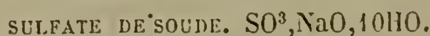
L'azotate de soude existe dans la nature. On le trouve en abondance au Pérou, où il forme sous l'argile une couche mince, mais d'une étendue très-considérable.

Usages. — L'azotate de soude est employé pour la fabrication de l'acide azotique : cet acide se prépare, comme on sait, en décomposant l'azotate de soude par l'acide sulfurique. Ce sel donne, à poids égaux, plus d'acide azotique que l'azotate de potasse, car l'équivalent de la soude est plus léger que celui de la potasse.

M. Kuhlmann, en France, et M. Barclay, en Angleterre, ont proposé l'emploi de l'azotate de soude dans l'agriculture comme engrais.

Ce sel sert aussi à la fabrication de l'azotate de potasse. (Voy. *Nitre.*)

Une poudre formée de 5 parties d'azotate de soude, 1 de soufre et 5 de charbon, brûle avec une belle flamme jaune orangé ; on l'emploie dans les feux d'artifice.



SULFATE DE SOUDE. $SO^3,NaO,10HO$.

Équiv. = 2012,5 ou 161.

Le sulfate de soude, autrefois appelé *sel de Glauber*, est incolore, d'une saveur fraîche et amère ; il cristallise en grands prismes à quatre pans terminés par des sommets dièdres, qui contiennent 10 équivalents d'eau ou 56 pour 100 de leur poids.

Ce sel, exposé à l'air, s'effleurit ; lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il fond d'abord dans son eau de cristallisation ; puis il perd peu à peu toute son eau, et présente le phénomène de la fusion ignée.

Il est indécomposable par la chaleur.

La solubilité du sulfate de soude est représentée par le tableau suivant :

100	parties d'eau	à	0°	dissolvent	5,02	de sulfate de soude anhydre.
100	—	à	17°,91	—	16,73	—
100	—	à	30°,75	—	43.05	—
100	—	à	32°,7	—	50,65	—
100	—	à	33°,9	—	50,04	—
100	—	à	50°,4	—	46,82	—
100	—	à	103°,1	—	42,65	—

(Gay-Lussac.)

La solubilité du sulfate de soude augmente, comme on voit, avec la température jusqu'à 32°,7, et à partir de ce point elle diminue jusqu'à 104°,1 ; c'est à cette température que la dissolution saturée de sulfate de soude entre en ébullition.

Les cristaux de sulfate de soude qui se déposent à la température ordinaire contiennent, comme nous l'avons dit précédemment, 10 équivalents d'eau; mais ceux qui prennent naissance dans une liqueur dont la température dépasse 33° sont anhydres.

Si l'on introduit une dissolution de sulfate de soude saturée à 33° dans un tube de verre effilé, et qu'on fasse bouillir cette dissolution afin de chasser la petite quantité d'air qui reste dans le tube, puis que l'on ferme à la lampe l'extrémité effilée du tube lorsque la liqueur est en ébullition, la dissolution qui se trouve renfermée dans le tube à l'abri du contact de l'air ne cristallise pas par le refroidissement; on peut même agiter le liquide sans déterminer la cristallisation; mais si l'on casse la pointe du tube, le sulfate de soude se dépose aussitôt. Au moment de la cristallisation, la liqueur s'échauffe sensiblement, et le sulfate de soude qui cristallise est souvent anhydre.

Ce phénomène dépend plutôt de la présence de l'air atmosphérique que de la pression; on empêche, en effet, la dissolution de sulfate de soude saturée à 33° de cristalliser, quand on la recouvre d'une couche d'huile ou d'essence de térébenthine qui la préserve du contact de l'air; mais, dès qu'on enlève l'huile, ou qu'on agite la liqueur avec une baguette de verre, elle se prend en une masse cristalline (Gay-Lussac).

Une dissolution de sulfate de soude saturée à 33° ne cristallise pas lorsqu'elle se refroidit en présence d'un volume d'air limité, dans une fiole, par exemple, bouchée avec une capsule renversée; elle se prend aussitôt en une masse cristalline quand on la touche avec une baguette de verre, pourvu cependant que cette baguette soit prise dans son état ordinaire. Mais si on l'a chauffée, et ensuite refroidie dans un volume d'air limité, en la plongeant dans une éprouvette fermée par un bouchon que traverse la baguette, elle perd la propriété de faire cristalliser la dissolution; elle ne la reprend que par l'exposition à l'air libre. Des bulles d'air ordinaire que l'on fait passer à travers la dissolution déterminent aussi la cristallisation; mais de l'air filtré à travers un long tube rempli d'amiante ou de coton cardé, est dépourvu de cette propriété (M. H. Lœwel).

Cette cristallisation subite ne se détermine qu'au contact de petits cristaux de sulfate de soude hydraté qui existent dans l'atmosphère et arrivent au contact de la dissolution quand l'air s'y précipite (M. Gernez).

Le sulfate de soude, en se dissolvant dans l'eau, et surtout dans l'acide chlorhydrique, produit un froid considérable.

On peut avec un pareil mélange obtenir de la glace à peu de frais. Les proportions qui réussissent le mieux sont celles-ci :

Sulfate de soude	1500	gr.
Acide chlorhydrique	1200	

L'opération s'exécute dans un appareil qui se compose d'un cylindre creux, destiné à recevoir le mélange réfrigérant. Ce

cylindre est entouré d'une enveloppe à double fond, contenant de l'eau qui se change pendant l'opération en un cylindre de glace ; on fait plonger en outre dans le mélange réfrigérant une boîte métallique pleine d'eau qui se convertit aussi en glace. Ce n'est qu'après plusieurs opérations successives que l'on obtient quelques kilogrammes de glace. On estime que la glace préparée par ce moyen revient à environ 40 centimes le kilogramme.

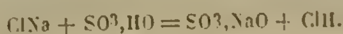
Préparation du sulfate de soude. — Ce sel existe, en même temps que le chlorure de sodium, dans certaines sources,

Fig. 97.

et se dépose par l'évaporation à l'état de sulfate double de soude et de chaux. Dans les salines, on donne à ce dépôt le nom de *scholt*.

Le scholt, traité par l'eau, est décomposé en sulfate de chaux peu soluble et en sulfate de soude qui reste en dissolution et peut cristalliser.

On prépare ordinairement le sulfate de soude en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique :



$$ClNa + SO^3,HO = SO^3,NaO + ClH.$$

La décomposition du sel marin par l'acide sulfurique s'exécute en grand dans des cylindres de fonte qui communiquent avec une série de bonbonnes contenant de l'eau destinée à condenser l'acide chlorhydrique (*fig.* 97).

Dans la plupart des fabriques montées sur une grande échelle, la réaction de l'acide sulfurique sur le sel marin s'opère dans des fours à réverbère.

Ces fours, construits en briques réfractaires, sont inattaquables, et permettent l'emploi d'acide sulfurique à 52°, tel qu'il sort des chambres de plomb.

La fabrication du sulfate de soude par ce procédé est continue.

Pour retenir l'acide chlorhydrique qui se dégage pendant la calcination du mélange de sel marin et d'acide sulfurique, on fait circuler ces vapeurs dans une série de bonbonnes contenant une certaine quantité d'eau destinée à leur condensation.

Le sulfate de soude peut se retirer aussi des eaux mères des marais salants; pendant les froids de l'hiver, ce sel se dépose abondamment, car il est alors bien moins soluble qu'à la température ordinaire de l'été (Balard).

Le sulfate de soude se trouve en efflorescence sur quelques laves du Vésuve; il existe sur les parois de certaines mines; on le rencontre en dissolution dans les eaux de plusieurs lacs de l'Autriche et de la basse Hongrie. On l'a trouvé à l'état anhydre dans les environs de Madrid.

Usages. — Les usages du sulfate de soude sont importants; la fabrication de la soude artificielle et celle du verre en consomment d'énormes quantités.

Il est employé en médecine comme purgatif.

Le *bisulfate de soude* ressemble beaucoup au bisulfate de potasse. On l'obtient de même, en ajoutant à une dissolution de sulfate de soude une quantité d'acide sulfurique égale à celle qu'il contient. Ce sel cristallise en petites aiguilles qui ont pour formule : $2SO^3,NaO + 3HO$: chauffé à une température convenable, il devient $NaO, 2SO^3$.

CARBONATE DE SOUDE. $CO^2,NaO,10HO$.

Équivalent = 1787,5 ou 143.

Le carbonate de soude est incolore, inodore, d'une saveur âcre et légèrement caustique, d'une réaction alcaline. Il est très-soluble dans l'eau bouillante et cristallise en gros prismes rhomboïdaux qui contiennent 10 équivalents d'eau ou 62, 69 pour 100.

Sa solubilité augmente avec la température :

100 p. d'eau	à 0°	dissolvent	7,08	de carbonate de soude.
100 —	à 10°	—	16,66	—
100 —	à 20°	—	25,83	—
100 —	à 25°	—	30,83	—
100 —	à 30°	—	35,90	—
100 —	à 104°	—	48,50	—

(M. Poggiale.)

Exposé à l'air, le carbonate de soude perd une partie de son eau de cristallisation et s'effleurit. A 100°, il perd ses 10 équivalents d'eau et subit, vers le rouge vif, la fusion ignée, sans éprouver d'ailleurs aucune décomposition.

(*) Si, au lieu de chauffer le carbonate de soude à la température de 100°, on le maintient à 34°, il éprouve la fusion aqueuse; en évaporant la masse fluide à 70 ou 80°, on obtient des cristaux à quatre pans contenant 1 équivalent d'eau ou 14,77 pour 100.

Ce carbonate monohydraté exposé à l'air repreud 4 équivalents d'eau et forme un sel $CO^2,NaO,5HO$, qui se produit aussi quand on abandonne à l'air le carbonate cristallisé.

Les eaux mères d'où le sel monohydraté s'est déposé, étant évaporées vers 34°, donnent également des cristaux qui contiennent 5 équivalents d'eau. Ces cristaux, très-peu altérables à l'air, dérivent d'un octaèdre à base rhombe.

Les dissolutions sursaturées de carbonate de soude abandonnent dans certaines circonstances des cristaux qui renferment 7 équivalents d'eau.

On a signalé un autre hydrate ayant pour formule $CO^2,NaO,9HO$.

Enfin, lorsqu'on maintient à — 20° une dissolution de carbonate de soude et qu'on laisse l'eau congelée se liquéfier à l'air, on obtient des cristaux qui contiennent 15 équivalents d'eau (M. Jacquelain).

En résumé, on voit qu'il existe six combinaisons formées par l'eau et le carbonate de soude.

CO^2,NaO,HO;
$CO^2,NaO,5HO$;
$CO^2,NaO,7HO$;
$CO^2,NaO,9HO$;
$CO^2,NaO,10HO$;
$CO^2,NaO,15HO$.

L'hydrate qui a pour formule $CO^2,NaO,10HO$ est le mieux connu; c'est lui qui se dépose d'une dissolution de carbonate de soude qui cristallise à la température ordinaire.

Le carbonate de soude est décomposé à la chaleur rouge par la vapeur d'eau qui en dégage tout l'acide carbonique et produit de l'hydrate de soude : NaO,HO.

La silice, chauffée avec le carbonate de soude, forme du silicate de soude.

Le phosphore agit sur ce sel, comme sur le carbonate de potasse, à une température élevée; il s'empare de l'oxygène de l'acide carbonique, et met à nu le carbone en produisant du phosphate de soude.

La chaux, la baryte, la strontiane et la magnésie décomposent le carbonate de soude, s'emparent de l'acide carbonique et isolent la soude.

Le carbonate de soude est insoluble dans l'alcool, la soude caustique y est au contraire notablement soluble; on utilise souvent cette propriété pour séparer ces deux corps.

Préparation du carbonate de soude. — *Soude artificielle.* — Pendant longtemps le carbonate de soude employé dans l'industrie était retiré, soit des plantes marines, comme les fucus, les varechs, soit de certaines plantes terrestres, comme le salsola soda ou barille, qui croissent sur les bords de la mer. On brûlait ces plantes et on retirait de leurs cendres, par lixiviation et évaporation, des sels plus ou moins riches en carbonate de soude, qui portaient les noms de *soudes de varech*, *soudes d'Alicante*, *de Carthagène*, *de Malaga*, *de Narbonne*, d'*Aigues-Mortes*. L'exploitation de ces soudes naturelles est devenue presque nulle, depuis que Leblanc a donné les moyens de produire artificiellement le carbonate de soude en décomposant par la craie et le charbon, à l'aide de la chaleur, le sulfate de soude, que l'on produit en traitant le sel marin par l'acide sulfurique.

Cette découverte est considérée, à juste titre, comme l'une des plus importantes qui aient jamais été faites dans les arts industriels. Le procédé de Leblanc, perfectionné par Darcet et Anfrye, est aujourd'hui employé exclusivement pour la fabrication du carbonate de soude. Nous le décrirons avec quelques détails.

On introduit dans un four à réverbère (*fig.* 98) dont la sole de forme elliptique est construite en briques réfractaires ou

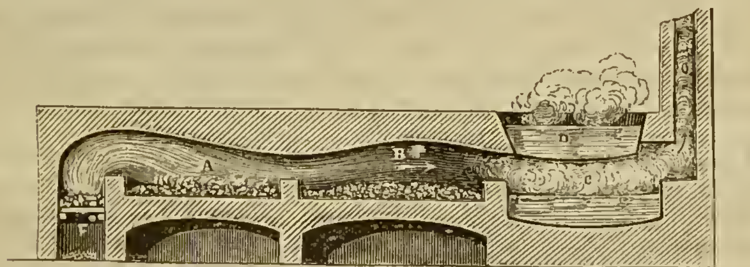


Fig. 98.

même en pierre calcaire, et présente une grande surface, un mélange grossier de 400 kilogrammes de sulfate de soude anhydre, 400 kilogrammes de craie desséchée en poudre grossière, et 140 à 150 kilogrammes de charbon de terre.

Ces matières sont brassées de temps en temps avec un ringard de fer ; elles se ramollissent au rouge, acquièrent peu à peu une consistance pâteuse, en laissant dégager une grande quantité d'un gaz qui brûle avec une flamme bleue. Après quatre ou cinq heures de calcination, le mélange demi-fluide est brassé de nouveau, ramené sur les bords du fourneau avec un râteau de fer, et introduit dans une espèce de brouette de tôle épaisse, où on le laisse refroidir. Ce produit est appelé *soude artificielle brute*. Le mélange ci-dessus indiqué donne 550 à 600 kilogrammes de soude brute, marquant 38 à 40°.

La figure 98 représente un four à soude dans lequel toute la chaleur est utilisée. Le mélange de sulfate de soude, de carbonate de chaux et de charbon est d'abord desséché en *b*, puis calciné en *a* : les eaux provenant du lessivage de la soude brute sont évaporées dans une chaudière *c*.

Deux ouvriers peuvent fabriquer par jour plusieurs milliers de kilogrammes de soude brute.

La soude brute est d'un gris bleuâtre ; elle est un peu poreuse ; exposée à l'air humide, elle se délite et devient friable. Lorsqu'elle est de fabrication récente, elle présente une assez grande dureté. On la pulvérise quand elle s'est délitée, ou on la concasse, puis on la soumet à l'action de l'eau chaude, qui dissout toutes les parties solubles qu'elle contient. Le sulfure ou l'oxysulfure de calcium, le carbonate de chaux et le charbon en excès, sont séparés par décantation. La dissolution est évaporée dans des chaudières de fer. Le carbonate de soude se précipite au fond du vase ; on l'enlève avec des écumoires à mesure qu'il se dépose, et on le met à égoutter.

Le carbonate ainsi obtenu est souvent livré à l'industrie après qu'on l'a calciné dans un four à réverbère.

Pour achever la purification, on soumet le carbonate de soude à une nouvelle dissolution, et l'on évapore cette dissolution à sec.

Ce produit est désigné dans le commerce sous le nom de *sel de soude*. Son degré alcalimétrique varie de 40 à 92°, suivant qu'il contient des quantités plus ou moins considérables de sulfate de soude ou de sel marin non décomposé. Dans quelques circonstances, la richesse du sel de soude est même affaiblie à dessein par l'addition du sel marin impur, provenant du lessivage des soudes de varech (*sel de warech*). Le titre ordinaire du sel de soude est 80°.

Lorsqu'il s'agit de fabriquer des sels de soude à 92°, on procède à la purification du carbonate de soude par voie de cristallisation, afin d'enlever par les eaux mères les sels étrangers. Les cristaux ainsi obtenus, privés par la dessiccation de leur eau de cristallisation, donnent les sels du degré le plus élevé.

Lorsqu'on fait cristalliser deux fois le carbonate de soude, on obtient des cristaux très-blancs, qui sont livrés au commerce sous le nom de *cristaux de soude*, et dont on fait actuellement une grande consommation.

Voici la composition moyenne des cristaux de soude :

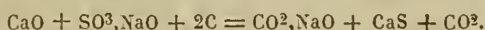
Carbonate de soude	36,47
Sulfate de soude	0,94
Chlorure de sodium	0,44
Eau de cristallisation	62,15

Nous donnerons maintenant la théorie de la fabrication de la soude artificielle.

L'expérience démontre que l'on peut remplacer dans cette fabrication le carbonate de chaux par la chaux caustique, ce qui indique que l'acide carbonique de la craie se dégage, et ne joue aucun rôle dans la production du carbonate de soude. Seule-

ment, comme cet acide carbonique se dégage au rouge en traversant une masse qui contient beaucoup de charbon, on conçoit qu'une partie de ce gaz puisse se changer en oxyde de carbone, qui, en brûlant, contribue à élever la température du four.

L'acide sulfurique du sulfate de soude est décomposé par le charbon, et les 3 équivalents d'oxygène qu'il contient, ainsi que l'équivalent d'oxygène de la chaux, produisent, avec 2 équivalents de carbone, 2 équivalents d'acide carbonique. Un de ces équivalents d'acide carbonique s'unit à la soude pour donner naissance à du carbonate de soude, et le calcium, se combinant avec le soufre, forme du sulfure de calcium : il résulte donc de cette réaction 1 équivalent de sulfure de calcium et 2 équivalents d'acide carbonique :



$$CaO + SO^3,NaO + 2C = CO^2,NaO + CaS + CO^2.$$

Nous devons dire toutefois que la réaction n'est pas aussi simple que l'indique la formule précédente.

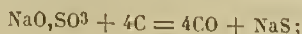
Ainsi, ce n'est pas du sulfure de calcium qui prend naissance, mais un oxysulfure de calcium. Ce corps est du reste moins soluble dans l'eau que le monosulfure de calcium ; il est facile après la calcination de séparer, au moyen de l'eau, l'oxysulfure de calcium du carbonate de soude qui s'est produit.

Le carbonate de soude est mêlé souvent de soude caustique, provenant de l'action du charbon sur le carbonate de soude, qui décompose ce sel en oxyde de carbone et en sodium qui se change ensuite en soude.

La proportion de soude libre est d'autant plus considérable dans le carbonate de soude qu'on a forcé davantage la dose du charbon, et qu'on a porté le mélange à une température plus élevée. On trouve dans le commerce des soudes, d'ailleurs recherchées pour certains usages, qui contiennent 10 à 15 pour 100 d'alcali libre.

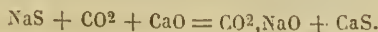
Le monosulfure et le polysulfure de sodium, qui existent toujours dans la soude brute, proviennent de la décomposition directe d'une petite quantité de sulfate de soude par le charbon. Ces sulfures, en s'oxydant, donnent naissance ultérieurement à des sulfites et à des hyposulfites ; il est donc utile de laisser les soudes brutes se déliter à l'air avant de les lessiver.

(*) La facilité avec laquelle le sulfate de soude est décomposé par le charbon permet de donner une autre théorie de la formation de la soude artificielle. On peut admettre en effet que le sulfure de sodium se forme d'abord par l'action désoxydante du charbon sur le sulfate de soude, et que ce corps, en réagissant sur la chaux en présence de l'acide carbonique, produit du sulfure de calcium et du carbonate de soude :



$$NaO,SO^3 + 4C = 4CO + NaS;$$

puis :



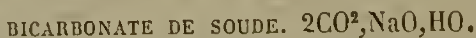
$$NaS + CO^2 + CaO = CO^2,NaO + CaS.$$

(*) Quelques chimistes ont émis l'opinion que, dans la fabrication de la soude, le sulfate alcalin, chauffé avec du carbonate de chaux produit du carbonate de soude et du sulfate de chaux, et que ce dernier sel est décomposé ensuite par le charbon, en sulfure de calcium et en acide carbonique. Cette théorie ne semble pas fondée, car l'expérience démontre que le sulfate de soude calciné avec la craie ne forme pas de carbonate de soude.

Le carbonate de soude du commerce n'est pas pur; il contient ordinairement du chlorure de sodium et du sulfate de soude : on le purifie en le faisant dissoudre dans de l'eau bouillante, et en troublant la cristallisation, jusqu'à ce que la liqueur soit complétement refroidie. La poudre cristalline qui se dépose est lavée sur un entonnoir avec de petites quantités d'eau distillée froide, qu'on renouvelle jusqu'à ce que le sel essayé ne contienne plus ni chlorure ni sulfate. On reconnaît que ce sel est pur en le dissolvant dans l'eau, en acidulant sa dissolution par l'acide azotique pur, et en s'assurant que cette dissolution n'est troublée ni par l'azotate d'argent, ni par le chlorure de baryum.

Usages. — Le carbonate de soude sert dans la fabrication du verre et des savons : ces deux industries en consomment des quantités énormes.

On l'emploie aussi dans quelques opérations de blanchiment et de teinture, et principalement dans le lessivage des fils et des tissus. La soude brute, mêlée à de la chaux vive et lessivée, fournit une liqueur qui sert à fabriquer le savon de Marseille.



BICARBONATE DE SOUDE. $2CO^2,NaO,HO$.

Équiv. = 1050 ou 84.

Ce sel est incolore et cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans; sa réaction est alcaline; sa saveur est salée, mais beaucoup moins caustique que celle du carbonate neutre. Cent parties d'eau en dissolvent 10,04 à + 10° et 16,69 à + 70° (M. Poggiale).

Au-dessus de 70°, une dissolution de bicarbonate de soude commence à laisser dégager de l'acide carbonique. Ce dégagement devient très-rapide dans l'eau bouillante, et le sel, passant par l'état de sesquicarbonate, se change bientôt en carbonate neutre. A la température ordinaire, une dissolution de bicarbonate de soude se décompose aussi, mais avec beaucoup de lenteur.

Le bicarbonate de soude sec se conserve à l'air sans se décomposer; mais lorsqu'on l'abandonne pendant plusieurs mois dans un air chargé d'humidité, il perd de l'acide carbonique et laisse un résidu de carbonate neutre de soude qui contient 5 équivalents d'eau : $CO^2,NaO,5HO$.

Le bicarbonate de soude pur ne trouble pas à froid la disso-

lution des sels de magnésie. Ce caractère le distingue du carbonate neutre, qui précipite ces mêmes sels en blanc.

On obtient le bicarbonate de soude en cristaux transparents, d'un volume quelquefois considérable, en faisant passer de l'acide carbonique jusqu'à refus dans une dissolution de carbonate de soude neutre.

On prépare souvent le bicarbonate de soude, pour les usages de la médecine, en soumettant à l'action de l'acide carbonique les cristaux de carbonate de soude du commerce ; la matière se transforme en bicarbonate, en perdant 9 équivalents d'eau. Dans ce cas, le bicarbonate se présente en masses amorphes et opaques.

Le bicarbonate de soude est employé en médecine dans la préparation des pastilles de Vichy et dans le traitement des affections calculeuses. On le trouve dans certaines eaux minérales, notamment dans l'eau de Vichy et dans celle de Carlsbad.

(*) SESQUICARBONATE DE SOUDE. $3CO^2,2NaO,4HO$.

Ce sel pourrait être considéré comme formé par la combinaison d'équivalents égaux de carbonate neutre et de bicarbonate de soude.

On le désigne quelquefois dans le commerce sous le nom de *natron*, de sel de *trona*. Il existe en grandes quantités dans cersains lacs d'Égypte, en Hongrie, et surtout en Afrique. Ce sel est souvent mêlé de carbonate neutre de soude : il contient aussi du sulfate de soude et du sel marin.

Ce sel est probablement le résultat de l'action du carbonate de chaux sur le sel marin.

(*) CARBONATE DOUBLE DE POTASSE ET DE SOUDE.

Lorsqu'on soumet à l'évaporation des mélanges en proportions convenables de carbonates de soude et de potasse, on obtient des cristaux transparents, qui ont pour formule : $(CO^2,NaO)^2, (CO^2,KO), 18HO$.

Ces cristaux peuvent se dissoudre et se reproduire indéfiniment dans une eau chargée de carbonate de potasse. Mais, lorsqu'on les dissout dans l'eau pure, ils se décomposent en grande partie et laissent déposer du carbonate de soude ; l'eau mère donne encore des cristaux de carbonate double.

Les potasses du commerce, les sels de potasse et de soude provenant de l'incinération des plantes ou de certaines opérations industrielles, contiennent souvent du carbonate double de potasse et de soude. On a obtenu d'abondantes cristallisations de ce sel en évaporant les dernières eaux mères de la fabrication du cyanoferrure de potassium ; on a aussi constaté sa présence dans les produits de la calcination des mélasses fermentées.

(M. MARGUERITTE.)

(*) PHOSPHATES DE SOUDE.

Les phosphates de soude desséchés peuvent être représentés par les formules suivantes :

Phosphate de soude basique................	$PhO^5,3NaO$;
Phosphate de soude neutre............ ...	$PhO^5,2NaO,HO$;
Phosphate de soude acide................	$PhO^5,NaO,2HO$.

Si on admet que l'acide phosphorique étant un acide tribasique, c'est-à-dire que, pour former des sels, cet acide prend constamment 3 équivalents de base, et que dans certains phosphates l'eau fonctionne comme une véritable base, on voit que dans le phosphate basique les 3 équivalents de base sont 3 équivalents de soude; dans le phosphate neutre, les 3 équivalents de base sont 2 équivalents de soude et 1 équivalent d'eau fonctionnant comme base ; dans le phosphate acide de soude, les 3 équivalents de base sont 2 équivalents d'eau jouant le rôle de base, et le 3e équivalent de base est 1 équivalent de soude (M. Graham).

(*) PHOSPHATE NEUTRE DE SOUDE. $(NaO)^2,HO,PhO^5,24HO$.

Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux obliques qui s'effleurissent facilement. Il perd 24 équivalents d'eau lorsqu'on le chauffe à 100° ; le 25e équivalent d'eau n'est plus de l'eau de cristallisation, mais de l'eau basique qui ne se dégage qu'à une température beaucoup plus élevée (M. Malaguti). Lorsque ce sel se dépose dans une liqueur dont la température dépasse 30°, il ne prend que 15 équivalents d'eau en cristallisant.

Le phosphate neutre de soude se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante.

Ce sel a une réaction légèrement alcaline : il forme dans les dissolutions d'azotate d'argent un précipité jaune de phosphate d'argent et la liqueur devient acide après la précipitation :



$$PhO^5,2NaO,HO + 3(AzO^5,AgO) = PhO^5,3AgO + 2(AzO^5,NaO) + AzO^5,HO.$$

Le phosphate neutre de soude existe en quantité notable dans l'urine ; on le prépare ordinairement en décomposant le biphosphate de chaux par le carbonate de soude ; il se précipite du carbonate de chaux, et il reste dans la liqueur du phosphate de soude que l'on retire par évaporation.

Le phosphate neutre de soude est employé en médecine comme laxatif.

(*) PHOSPHATE ACIDE DE SOUDE. $NaO,(HO)^2,PhO^5,2HO$.

On prépare ce sel en ajoutant un équivalent d'acide phosphorique au phosphate neutre de soude. Le phosphate acide de soude peut cristalliser sous deux formes différentes : l'une de

ces formes est le prisme rhomboïdal droit ; l'autre est l'octaèdre à base rectangle. Ce sel est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

La réaction du phosphate acide de soude est franchement acide. Lorsqu'on chauffe ce sel, il perd ses 2 équivalents d'eau de cristallisation ; mais les 2 équivalents d'eau basique ne se dégagent que vers 250°. Il forme dans les dissolutions d'azotate d'argent un précipité jaune, et 2 équivalents d'acide azotique restent libres dans la liqueur :

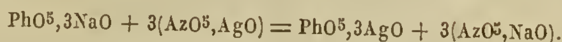


$$PhO^5,NaO,2HO + 3(AzO^5,AgO) = PhO^5,3AgO + AzO^5,NaO + 2(AzO^5,HO).$$

(*) PHOSPHATE DE SOUDE BASIQUE. $(NaO)^3, PhO^5$.

Ce phosphate s'obtient en mêlant le phosphate neutre de soude avec un grand excès de soude et en évaporant la liqueur jusqu'à ce qu'elle laisse déposer des cristaux.

Le phosphate de soude basique cristallise en prismes à six pans très-déliés, terminés par des faces obliques : la réaction de ce sel est fortement alcaline. Il produit dans les sels d'argent un précipité jaune, et la liqueur reste neutre après la précipitation :

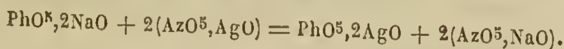


$$PhO^5,3NaO + 3(AzO^5,AgO) = PhO^5,3AgO + 3(AzO^5,NaO).$$

(*) PYROPHOSPHATE DE SOUDE. $(NaO)^2,PhO^5,10HO$.

Ce sel s'obtient en calcinant au rouge le phosphate neutre de soude $PhO^5,2NaO,HO$. L'équivalent d'eau basique se dégage et le phosphate se transforme en pyrophosphate.

Ce sel diffère complétement par sa forme cristalline du phosphate neutre de soude : il ne contient que 10 équivalents d'eau, ne s'effleurit pas à l'air, et paraît moins soluble que le phosphate de soude : sa réaction est alcaline ; il forme dans les sels d'argent un précipité blanc de pyrophosphate d'argent ; la liqueur reste neutre après la précipitation :



$$PhO^5,2NaO + 2(AzO^5,AgO) = PhO^5,2AgO + 2(AzO^5,NaO).$$

(*) MÉTAPHOSPHATE DE SOUDE. NaO,PhO^5.

Ce sel s'obtient en soumettant à la calcination le phosphate acide de soude $PhO^5,NaO,2HO$, qui perd alors 2 équivalents d'eau et se change en métaphosphate.

Le métaphosphate de soude précipite en blanc les sels d'argent comme le pyrophosphate de soude ; mais le métaphosphate d'argent a pour formule : PhO^5,AgO, tandis que le pyrophosphate contient 2 équivalents d'oxyde d'argent.

(*) ARSÉNIATE NEUTRE DE SOUDE. $(NaO)^2,HO,AsO^5,24HO$.

Ce sel se dépose à zéro en gros cristaux qui contiennent 24 équivalents d'eau de cristallisation, 1 équivalent d'eau basique, et s'effleurissent rapidement lorsqu'on les expose à l'air. La dissolution d'arséniate neutre de soude possède une réaction alcaline : à 20°, ce sel cristallise avec 16 équivalents d'eau.

L'arséniate neutre de soude se prépare en saturant l'acide arsénique par le carbonate de soude.

Ce sel est employé en médecine dans le traitement des fièvres intermittentes et des maladies scrofuleuses. — *Liqueur de Pearson.*

On connaît en outre un bi-arséniate de soude qui a pour formule : $AsO^5,NaO,4HO$, et un arséniate de soude basique. NaO^3, AsO^5.

On voit que les arséniates de soude ont, sous le rapport de leur composition, beaucoup d'analogie avec les phosphates de soude : il est probable que ces sels éprouvent, lorsqu'on les chauffe, les mêmes modifications que les phosphates.

BIBORATE DE SOUDE (BORAX), $NaO^2,BO^3,10HO$.

Équiv. = 2384,80 ou 190,78.

Le biborate de soude porte le nom de *borax* dans le commerce. Il existe dans la nature ; on le trouve en Perse, dans l'Inde et dans la Chine.

Le borax naturel cristallise en prismes hexaèdres. Ces cristaux sont impurs et sont toujours mêlés d'une matière grasse dont la composition est inconnue. On désigne quelquefois le borax brut sous le nom de *tinkal.*

Pour le purifier, on le traite par l'eau de chaux, qui forme, vec la matière grasse, un composé insoluble, et l'on fait cristalliser le sel dans des vases de bois ou de plomb.

On produit ordinairement le borax en unissant directement à la soude l'acide borique qui vient de Toscane.

100 kilogrammes d'acide borique de Toscane produisent 140 kilogrammes de borax susceptible d'être livré au commerce.

Le biborate de soude est incolore, d'une saveur et d'une réaction alcalines ; il se dissout dans 12 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante.

Ce sel cristallise en prismes à six faces qui contiennent 47 pour 100 d'eau ou 10 équivalents.

Une dissolution de borax marquant 30° à l'aréomètre de Baumé, qui cristallise au-dessus de 65°, laisse déposer du borax sous la forme octaédrique. Ces cristaux ne contiennent que 5 équivalents d'eau et sont représentés par la formule : $2BO^3$, $NaO,5HO$ (MM. Payen et Buran).

Le borax, exposé à l'air, s'effleurit; lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se boursoufle, perd son eau de cristallisation, et entre bientôt en fusion, en donnant naissance à une masse vitreuse qui conserve sa transparence lorsqu'elle est mise à l'abri de l'air, mais qui devient opaque au contact de l'humidité.

Le soufre agit sur une dissolution bouillante de borax comme sur la soude caustique, et produit de l'hyposulfite de soude et du persulfure de sodium (M. Barreswil).

Usages. — Le borax a des usages importants. Lorsqu'on le fond avec différents oxydes métalliques, il les dissout, et prend des teintes variables, qui servent, dans les analyses au chalumeau, à caractériser ces oxydes.

Ainsi l'oxyde de cobalt colore le borax en bleu ; l'oxyde de manganèse, en violet, etc.

Lorsqu'on réduit un oxyde par du charbon à une température élevée, on ajoute souvent dans le creuset une certaine quantité de borax qui agit comme fondant, recouvre le métal réduit et le préserve de l'oxydation.

Le borax sert aussi dans les soudures ; quand on se propose de souder à une température élevée des métaux oxydables, on les recouvre de borax, qui, en fondant, les empêche de s'oxyder et dissout les traces d'oxydes qui s'opposeraient à la soudure.

Le borax entre dans la composition de certains verres. On l'emploie principalement dans la fabrication des verres très-fusibles et de quelques couvertes de poteries.

Dans le commerce, où l'on consomme de très-grandes quantités de borax, on est obligé de l'essayer pour connaître sa valeur. Le procédé d'analyse dont on fait usage est identique à celui que nous avons indiqué relativement à l'essai des potasses du commerce. Cet essai donne la quantité réelle de soude (NaO) contenue dans le borax.

(*) SILICATE DE SOUDE.

On prépare le silicate de soude en faisant fondre de la silice avec de la soude ou du carbonate de soude. 1 partie de carbonate de soude anhydre peut faire entrer en fusion 3 parties de silice, et donner un silicate alcalin soluble dans l'eau.

On a obtenu un silicate de soude cristallisé en abandonnant à une évaporation lente une dissolution de silice dans la soude caustique : ce sel avait pour formule : $(2SiO^3,3NaO)$ (M. Fritzsche).

Le silicate de soude se combine facilement avec d'autres silicates pour former des silicates doubles.

Il entre dans la fabrication du verre ordinaire. Il présente toujours une teinte verte ; aussi n'a-t-on pu jusqu'à présent l'appliquer à la fabrication du cristal.

SELS AMMONIACAUX.

THÉORIE DE L'AMMONIUM.

La propriété que possède l'ammoniaque de s'unir aux acides, d'être caustique, de ramener au bleu le tournesol rougi par les acides, de verdir le sirop de violettes et de se substituer à un grand nombre d'oxydes métalliques en les précipitant de leurs dissolutions salines, a dû faire considérer depuis longtemps l'ammoniaque comme une véritable base comparable aux bases alcalines. Comme la plupart des bases sont formées par l'union d'un métal avec l'oxygène, quelques chimistes ont émis l'opinion que les composés ammoniacaux pourraient bien contenir un métal particulier, non encore isolé.

Ampère a proposé le premier une théorie ingénieuse pour expliquer le rôle basique de l'ammoniaque. Cette théorie, développée par Berzelius, est adoptée aujourd'hui par un grand nombre de chimistes.

Elle consiste à supposer que l'ammoniaque AzH^3 n'est point une base, et qu'elle ne devient basique que par le concours de l'eau.

Dans cette théorie, l'équivalent d'hydrogène que contient l'eau s'ajoute aux 3 équivalents d'hydrogène qui se trouvent dans l'ammoniaque pour former, avec l'azote, un radical particulier, une sorte de métal composé AzH^4 que l'on nomme *ammonium* et qui n'a pas été isolé. Ce radical, s'unissant à l'équivalent d'oxygène de l'eau décomposée, constitue l'*oxyde d'ammonium* AzH^4O, qui se combine alors avec les oxacides à la manière des oxydes ordinaires pour former des sels ammoniacaux représentés d'une manière générale par la formule A,AzH^4O; A désignant l'équivalent d'un acide quelconque.

Tout en appréciant ce que la théorie de l'ammonium présente d'ingénieux, nous ne l'admettons pas dans cet ouvrage, parce qu'elle tend à faire sortir la chimie de la voie purement expérimentale, et à faire admettre l'existence de corps hypothétiques.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES SELS AMMONIACAUX

Les sels ammoniacaux sont isomorphes avec les sels de potasse correspondants; ils sont comme eux solubles dans l'eau. L'ammoniaque agit sur les acides comme une base énergique; elle les sature complétement et forme des sels neutres aux réactifs colorés.

Les sels ammoniacaux sont incolores, d'une saveur piquante. La plupart n'ont pas d'odeur sensible : cependant ceux qui contiennent des acides faibles, comme l'acide carbonique, possèdent l'odeur pénétrante de l'ammoniaque.

La chaleur volatilise ou décompose tous les sels ammoniacaux ; ceux qui contiennent des acides gazeux, comme l'acide chlorhydrique, distillent sans éprouver d'altération ; cependant plusieurs sels ammoniacaux dont l'acide est volatil, éprouvent une décomposition partielle sous l'influence de la chaleur : ainsi le sulfate, l'azotate, l'azotite, sont décomposés avant le rouge sombre. Lorsque l'acide est fixe, l'ammoniaque se dégage complétement par l'action de la chaleur. Ainsi les phosphates, les borates d'ammoniaque sont décomposés par la chaleur en ammoniaque, en eau, et laissent un résidu d'acide pyrophosphorique ou d'acide borique.

Un sel neutre ammoniacal, soumis à l'influence de la chaleur, dégage ordinairement une partie de son ammoniaque et se transforme d'abord en un bi-sel.

Le chlore décompose facilement les sels ammoniacaux ; s'il est en excès, il s'unit aux deux éléments de l'ammoniaque, pour former, avec l'azote, du chlorure d'azote ; et avec l'hydrogène, de l'acide chlorhydrique.

L'amalgame de potassium ou de sodium agit sur les sels ammoniacaux humides ou en dissolution concentrée ; cet amalgame détermine la décomposition de l'eau et du sel, et forme de l'hydrure ammoniacal de mercure (amalgame d'ammonium) $KAzH^4$. Le volume de l'amalgame augmente beaucoup ; il devient pâteux et dégage au bout de quelque temps un mélange d'ammoniaque et d'hydrogène.

Les sels ammoniacaux, soumis à l'action oxydante d'un mélange d'acide sulfurique et de chromate de potasse, produisent de l'acide azotique (M. Kuhlmann). Ces sels subissent la même transformation lorsqu'on les soumet, en présence d'un excès d'air ou d'oxygène, à l'influence de la chaleur et de la mousse de platine.

Les sels ammoniacaux sont très-faciles à distinguer de tous les autres sels.

Les alcalis fixes, la potasse, la soude, la chaux, etc., en dégagent, même à froid, un gaz qui ramène au bleu le papier rouge de tournesol : cette propriété n'appartient qu'à l'ammoniaque et à quelques bases organiques volatiles ; ce gaz, d'une odeur pénétrante et caractéristique, produit, à l'approche d'un tube trempé dans l'acide chlorhydrique affaibli, des fumées blanches, très-épaisses, de sel ammoniac.

(*) Les sels ammoniacaux se reconnaissent encore au moyen des réactifs suivants :

Acide tartrique. — Précipité blanc cristallin de bitartrate d'ammoniaque, si l'acide tartrique est en grand excès : ce précipité est beaucoup plus soluble que le bitartrate de potasse.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc gélatineux.

Acide chlorique, Acide perchlorique, Acide picrique. — Pas de précipité.

Sulfate d'alumine. — Précipité blanc, cristallin, d'alun ammoniacal.

Chlorure de platine. — Précipité jaune de chlorure ammoniaco-platinique, laissant du platine pur par la calcination.

Les sels ammoniacaux ne forment pas de précipités avec les carbonates alcalins, les sulfures et le cyanoferrure de potassium.

(*) On analyse les sels ammoniacaux en précipitant leur dissolution par le bichlorure de platine, lavant le précipité avec de l'alcool, qui ne dissout que l'excès de sel de platine, et déterminant le poids du chlorure ammoniaco-platinique dont la composition est connue. On peut encore analyser les sels ammoniacaux en les décomposant par un mélange d'oxyde de cuivre et de cuivre métallique, et en mesurant le volume de l'azote qui se dégage : cette analyse s'exécute dans un appareil qui sera décrit à l'article *Analyse des substances organiques azotées.*

Les sels ammoniacaux peuvent être également analysés, en les décomposant par une base alcaline, et faisant rendre l'ammoniaque qui se dégage dans de l'acide sulfurique dont le titre est déterminé, avant et après l'expérience, au moyen du sucrate de chaux ou d'une dissolution de potasse.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE. AzH^4Cl.

Équiv. = 668,75 ou 53,50.

État naturel. — Le chlorhydrate d'ammoniaque se trouve dans l'urine humaine et dans la fiente de quelques animaux, particulièrement des chameaux. Il existe en petite quantité dans les environs des volcans et dans les fissures de certaines mines de houille en combustion.

Propriétés. — Le chlorhydrate d'ammoniaque, appelé souvent *sel ammoniac*, cristallise ordinairement en longues aiguilles qui se groupent sous forme de barbes de plumes, et plus rarement en cubes ou en octaèdres isolés ; il a une saveur piquante et pas d'odeur sensible. Sa densité est 1,45.

Cent parties d'eau à 18° dissolvent 36 parties de sel ammoniac, cent parties d'eau à 100° en dissolvent 89 parties.

Le chlorhydrate d'ammoniaque est soluble dans l'alcool.

Ce sel se sublime, sans éprouver d'altération, à une température un peu inférieure au rouge sombre : il est toujours anhydre.

Plusieurs métaux, et particulièrement les métaux des premières sections, peuvent le décomposer. Il se dégage du gaz ammoniac et de l'hydrogène, et il se forme un chlorure métallique.

Le potassium et le sodium produisent cette décomposition à une température assez basse ; l'étain, le zinc, le fer agissent sur le sel ammoniac à une température plus élevée ; l'expérience se fait facilement dans une petite cornue de verre à laquelle on adapte un tube recourbé qui s'engage sous une cloche pleine de

mercure; on recueille ainsi 6 volumes d'hydrogène pour 2 volumes d'azote.

Presque tous les oxydes décomposent le sel ammoniac en produisant des chlorures métalliques, de l'azote et de l'eau. Les oxydes de nickel et de cobalt sont ramenés à l'état métallique quand on les chauffe avec du sel ammoniac.

La dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque peut dissoudre certains oxydes métalliques, et principalement l'oxyde de zinc.

Lorsqu'on expose aux vapeurs d'acide sulfurique anhydre le chlorhydrate d'ammoniaque en poudre, il se forme une combinaison particulière que l'eau décompose rapidement en acide chlorhydrique et en sulfate d'ammoniaque (H. Rose).

Le sel ammoniac est élastique, et se laisse difficilement pulvériser : pour l'obtenir en poudre très-fine, on peut en faire une dissolution bouillante concentrée, qu'on refroidit le plus promptement possible en l'agitant continuellement; on produit ainsi un précipité cristallin, qui se réduit en une poudre fine lorsqu'on le dessèche.

Pour déterminer la composition du chlorhydrate d'ammoniaque, on le produit directement en unissant l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique à l'état gazeux; on reconnaît que ces deux gaz se combinent à volumes égaux pour former le sel ammoniac.

Préparation. — Ce sel a été pendant longtemps fabriqué exclusivement en Égypte. On le produisait dans ce pays en recueillant les produits volatils qui proviennent de la combustion de la fiente des chameaux.

On prépare maintenant le chlorhydrate d'ammoniaque en décomposant, à l'aide de la chaleur, le sulfate d'ammoniaque par le chlorure de sodium.

Pour produire économiquement le sulfate d'ammoniaque, on transforme en sulfate le carbonate ammoniacal, qui provient soit de la distillation des matières animales, soit des eaux du gaz de l'éclairage, des urines putréfiées, des eaux vannes, etc. On fait filtrer ces eaux, qui sont chargées de carbonate d'ammoniaque, sur des couches de sulfate de chaux réduit en poudre fine; il se forme du carbonate de chaux insoluble et du sulfate d'ammoniaque soluble, qu'on retire par évaporation.

On peut encore obtenir du sulfate d'ammoniaque en traitant le carbonate d'ammoniaque par des sulfates de fer ou de manganèse qui forment des carbonates de fer ou de manganèse insolubles, et du sulfate d'ammoniaque.

Pour transformer le sulfate d'ammoniaque en chlorhydrate, il suffit de le chauffer avec du chlorure de sodium. Il se produit du sulfate de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque qui se volatilise :



$$SO^3,AzH^3,HO + ClNa = ClH,AzH^3 + SO^3,NaO.$$

Au lieu d'opérer par la voie sèche, on agit quelquefois sur des dissolutions de sulfate d'ammoniaque et de sel marin. En évapo-

rant les dissolutions de ces deux sels mélangés, il se fait une double décomposition ; le sel ammoniac cristallise le premier, tandis que le sulfate de soude reste dans les eaux mères.

On fabrique aussi le sel ammoniac, dans quelques localités, en recevant directement le carbonate d'ammoniaque dans de l'acide chlorhydrique du commerce.

Usages. — Le sel ammoniac sert à préparer l'ammoniaque pour les besoins des arts et pour les laboratoires de chimie.

On l'emploie dans la fabrication du sesquicarbonate d'ammoniaque médicinal ; il sert pour le décapage des métaux, et particulièrement du cuivre ; dans ce cas, l'ammoniaque du chlorhydrate réduit, par son hydrogène, une partie de l'oxyde de cuivre à l'état métallique, et le chlore transforme l'autre partie en protochlorure de cuivre qui se volatilise.

Le sel ammoniac est aussi employé dans quelques opérations de teinture.

Le chlorure d'argent étant soluble dans une dissolution aqueuse de sel ammoniac, on se sert quelquefois d'un mélange de ces deux sels pour argenter à froid le cuivre et le laiton.

Le sel ammoniac est employé dans l'extraction du platine pour précipiter ce métal de sa dissolution dans l'eau régale.

Enfin le sel ammoniac entre dans la composition d'un lut employé pour sceller le fer dans la pierre ; ce lut se prépare en arrosant, avec une dissolution de sel ammoniac, de la limaille de fer préalablement mêlée à 1 ou 2 centièmes de soufre.

(*) CYANHYDRATE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HCy.

Ce sel cristallise en cubes incolores : il est volatil et très-soluble dans l'eau ; son odeur est à la fois prussique et ammoniacale : il est presque aussi vénéneux que l'acide cyanhydrique.

Le cyanhydrate d'ammoniaque est formé de volumes égaux de vapeur d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque, unis sans condensation.

On prépare le cyanhydrate d'ammoniaque : 1° en combinant directement l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique ; 2° en distillant un mélange d'équivalents égaux de cyanure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque ; 3° en distillant un mélange de 3 parties de sel ammoniac, 2 parties de cyanoferrure de potassium et 10 parties d'eau.

On forme encore du cyanhydrate d'ammoniaque en faisant passer du gaz ammoniac sec sur des charbons placés dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. Il se dégage de l'hydrogène et de l'azote, et le cyanhydrate d'ammoniaque se dépose en cristaux dans un ballon convenablement refroidi.

(*) SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HS.

Lorsqu'on fait arriver, dans un flacon maintenu à une tempé-

rature très-basse, un courant de gaz acide sulfhydrique sec et de gaz ammoniac sec et en excès, il se produit un composé blanc formé de 2 volumes d'ammoniaque et d'un volume d'hydrogène sulfuré, qui a pour formule : SH,AzH^3 (M. Bineau).

Si, au contraire, l'hydrogène sulfuré est employé en excès, les deux gaz s'unissent à volumes égaux et produisent une combinaison représentée par $2SH,AzH^3$.

On a décrit encore d'autres combinaisons d'acide sulfhydrique et d'ammoniaque, mais on peut les considérer comme des mélanges des deux corps précédents.

Propriétés. — Le sulfhydrate d'ammoniaque préparé à une basse température et à l'abri de l'air, avec un excès de gaz ammoniac, se présente en aiguilles ou en belles lames cristallines blanches, très-volatiles, d'une saveur à la fois piquante et sulfureuse ; il est considéré comme un violent poison.

Exposé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène, prend une coloration jaune en se changeant en sulfhydrate sulfuré d'ammoniaque, puis successivement en hyposulfite, sulfite et sulfate d'ammoniaque.

Sa dissolution aqueuse est incolore et sert comme réactif ; on la prépare ordinairement en divisant une dissolution d'ammoniaque en 2 parties égales, faisant passer dans l'une de ces parties de l'acide sulfhydrique jusqu'à refus et ajoutant ensuite l'autre partie qui a été mise en réserve : $2SH,AzH^3$ mêlé avec AzH^3 donne en effet $2(SH,AzH^3)$.

On peut préparer le sulfhydrate d'ammoniaque par double décomposition, en traitant le carbonate d'ammoniaque par une dissolution froide et concentrée de monosulfure de baryum.

(*) SULFHYDRATES SULFURÉS D'AMMONIAQUE.

Le sulfhydrate d'ammoniaque se combine, soit directement, soit indirectement, à plusieurs équivalents de soufre, pour former des composés qui représentent des polysulfures d'ammonium :

Monosulfure d'ammonium	SH,AzH^3	$= AzH^4S$
Bisulfure —	SH,AzH^3,S	$= AzH^4S^2$
Quadrisulfure	SH,AzH^3,S^3	$= AzH^4S^4$
Pentasulfure	SH,AzH^3,S^4	$= AzH^4S^5$
Heptasulfure	SH,AzH^3,S^6	$= AzH^4S^7$.

On doit à M. Fritzsche la découverte d'une série de composés ammoniacaux sulfurés très-bien définis, cristallisant avec une grande facilité, et correspondant aux polysulfures de potassium ; voici leurs formules :

Sulfhydrate d'ammoniaque trisulfuré	AzH^3,HS,S^3
— quadrisulfuré	AzH^3,HS,S^4
— sextisulfuré	AzH^3,HS,S^6

(*) AZOTATE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HO,AzO^5.

Équiv. = 1000,0 ou bien ou 80,0.

Ce sel, connu autrefois sous le nom de *nitre inflammable*, cristallise en aiguilles longues et flexibles, qui s'accolent ordinairement en formant des cannelures. Si la cristallisation se fait avec lenteur, on obtient de beaux prismes hexagonaux, qui ressemblent à ceux du nitre, et qui sont d'une transparence parfaite.

L'azotate d'ammoniaque a une saveur piquante ; il est légèrement déliquescent, soluble dans 2 parties d'eau froide et dans son propre poids d'eau bouillante. Ce sel est un de ceux qui abaissent le plus la température en se dissolvant dans l'eau. Sa dissolution aqueuse concentrée, mêlée avec de l'eau, produit encore un abaissement de température (Gay-Lussac).

L'azotate d'ammoniaque est toujours anhydre, quelle que soit la température à laquelle on l'ait fait cristalliser. Il entre en fusion vers 200°, et se prend par le refroidissement en une masse opaque.

Entre 240 et 250°, il se décompose en eau et en protoxyde d'azote : $AzO^5,AzH^3,HO = 4HO + 2AzO$. Quand ce sel est pur et qu'on le chauffe avec beaucoup de précaution, il ne donne que de l'eau et du protoxyde d'azote ; mais si la décomposition est faite avec rapidité et qu'on porte le sel à une température trop élevée, le vase distillatoire se remplit d'une fumée blanche et le protoxyde d'azote qui se dégage est mêlé d'ammoniaque, de bioxyde d'azote, et, suivant quelques chimistes, d'azote libre et d'acide hypoazotique.

En présence de la mousse de platine, l'azotate d'ammoniaque se décompose, vers 160°, en eau, azote et acide azotique. $5(AzO^5,AzH^3,HO) = 2(AzO^5,HO) + 18HO + 8Az$ (MM. Millon et Reiset).

Projeté dans un creuset chauffé au rouge, l'azotate d'ammoniaque s'enflamme subitement en produisant un léger sifflement et une lueur jaunâtre ; l'inflammation est due à la combinaison rapide de l'oxygène de l'acide azotique avec l'hydrogène de l'ammoniaque. Ce sel fait brûler avec beaucoup de vivacité la plupart des matières organiques et même le charbon. Traité par un excès d'acide sulfurique très-concentré, il se transforme, comme par la chaleur, en eau qui est absorbée par l'acide sulfurique, et en protoxyde d'azote qui se dégage (Pelouze).

Préparation. — On prépare l'azotate d'ammoniaque en versant un léger excès d'ammoniaque liquide dans de l'acide azotique ; on concentre la dissolution et on l'abandonne à un refroidissement lent.

L'azotate d'ammoniaque prend naissance quand on soumet à l'action de la chaleur ou de l'électricité un mélange d'azote et

d'oxygène avec un excès d'hydrogène, et lorsqu'on fait passer de l'acide sulfhydrique dans de l'acide azotique étendu d'eau. L'azotate d'ammoniaque se forme aussi lorsqu'on met l'acide azotique en contact avec certains métaux et surtout avec l'étain.

(*) SULFATE NEUTRE D'AMMONIAQUE. AzH^3,HO,SO^3.

Équiv. = 825,0 ou 66,0.

On rencontre le sulfate d'ammoniaque en petite quantité dans l'acide borique naturel et dans quelques schistes alumineux.

Ce sel est incolore, amer, très-piquant, soluble dans son poids d'eau bouillante, et seulement dans deux fois son poids d'eau à 15°. Il cristallise avec facilité et affecte les mêmes formes que le sulfate de potasse, avec lequel il est isomorphe.

Il forme un grand nombre de sels doubles isomorphes avec les sels de potasse correspondants : dans ces sels, 1 équivalent d'ammoniaque et un équivalent d'eau, ou bien 1 équivalent d'*oxyde d'ammonium* AzH^4O remplace à la manière ordinaire 1 équivalent de potasse.

Le sulfate d'ammoniaque fond à 140°, et résiste à toute décomposition jusqu'à 180° ; au delà de ce terme, il abandonne de l'ammoniaque, et se transforme en bisulfate ; ce dernier sel se détruit à son tour et produit de l'azote, de l'eau et du sulfate acide d'ammoniaque qui se sublime.

Le sulfate d'ammoniaque produit un grand nombre de sels doubles.

Préparation et usages. — On obtient dans les laboratoires le sulfate d'ammoniaque en versant un excès d'ammoniaque dans de l'acide sulfurique faible et en évaporant la liqueur.

On prépare le sulfate d'ammoniaque dans les arts en décomposant le sulfate de chaux ou le sulfate de fer par le carbonate d'ammoniaque impur provenant de la distillation des matières animales ; on produit ainsi des carbonates insolubles et une liqueur brune qu'on évapore à siccité : le produit de cette évaporation est légèrement grillé et repris par l'eau, qui laisse les matières organiques décomposées par le grillage, et dissout le sulfate d'ammoniaque, qui se dépose ensuite par l'évaporation en cristaux incolores.

Les urines putréfiées, les eaux vannes, les eaux de condensation du gaz d'éclairage, servent aussi à la préparation du sulfate d'ammoniaque.

Le sulfate d'ammoniaque est surtout employé dans la fabrication de l'alun ammoniacal. On s'en sert aussi comme engrais.

(*) BISULFATE D'AMMONIAQUE. $(2SO^3,AzO^3,HO),HO$.

Ce sel est déliquescent, facilement cristallisable, soluble dans

l'alcool. Lorsqu'on sature par les alcalis l'excès d'acide qu'il renferme, on obtient des sels doubles qui sont très-stables et cristallisent aisément. On prépare ce sel en unissant 1 équivalent d'acide sulfurique à 1 équivalent de sulfate neutre d'ammoniaque ou à un demi-équivalent d'ammoniaque.

CARBONATES D'AMMONIAQUE.

L'acide carbonique forme, avec l'ammoniaque, de nombreuses combinaisons dont plusieurs peuvent être regardées comme des combinaisons de carbonate neutre d'ammoniaque, ou de carbonate d'ammoniaque anhydre CO^2,AzH^3, avec le bicarbonate d'ammoniaque ; il paraît même que les trois composés précédents peuvent se combiner avec un quadricarbonate d'ammoniaque (M. H. Rose).

(*) CARBONATE NEUTRE D'AMMONIAQUE. CO^2,AzH^3,HO.

Le carbonate neutre d'ammoniaque n'est pas connu jusqu'à présent à l'état de liberté, mais il peut être obtenu en dissolution dans l'eau et dans l'alcool, et en combinaison, principalement avec le bicarbonate d'ammoniaque.

Cependant, une dissolution alcoolique de sesquicarbonate d'ammoniaque, soumise à l'ébullition, donne par le refroidissement du carbonate d'ammoniaque, qui paraît être du carbonate neutre presque pur (M. Humfeld).

(*) CARBONATE D'AMMONIAQUE ANHYDRE. AzH^3,CO^2.

Le gaz ammoniac et l'acide carbonique gazeux s'unissent avec lenteur et produisent une poudre blanche, cristalline, formée de 2 volumes d'ammoniaque et de 1 volume d'acide carbonique. Ce corps a donc pour composition CO^2,AzH^3. On voit qu'il diffère du carbonate neutre d'ammoniaque par un équivalent d'eau; il appartient sans doute à la classe des amides.

Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il se dissout et se transforme en un mélange d'ammoniaque libre et de bicarbonate d'ammoniaque.

Son odeur est ammoniacale : lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se sublime sans altération.

SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE, CARBONATE D'AMMONIAQUE DES PHARMACIES, SEL VOLATIL D'ANGLETERRE.



$(AzH^3)^2,(HO)^2,(CO^2)^3$.

On prépare ce sel en chauffant un carbonate alcalin ou ter-

reux, et particulièrement le carbonate de chaux, avec le sulfate ou le chlorhydrate d'ammoniaque. On fait un mélange de 1 partie de carbonate de chaux et 2 parties de sel ammoniac : on l'introduit dans une cornue de grès, que l'on remplit aux trois quarts, et qu'on chauffe à une chaleur modérée : bientôt ces deux sels se décomposent réciproquement ; il se dégage de l'eau, du gaz ammoniac et du sesquicarbonate d'ammoniaque, qui se condense en croûtes blanches, cristallines, dans le col de la cornue et dans le récipient. On facilite la condensation des vapeurs en refroidissant le récipient au moyen de linges mouillés. Quand l'opération est terminée, on laisse refroidir l'appareil, on détache le sesquicarbonate du récipient, et l'on conserve ce sel dans des flacons bouchés. Lorsqu'on s'est servi de chlorhydrate ou de sulfate d'ammoniaque impurs, on obtient un produit coloré qu'il faut soumettre à une nouvelle sublimation. Un kilogramme de sel ammoniac donne 700 à 800 grammes de sesquicarbonate d'ammoniaque.

Il est facile d'expliquer le dégagement de l'ammoniaque dans l'opération précédente, en faisant observer que les sels employés pour la préparation du sesquicarbonate d'ammoniaque sont neutres, tandis que ce dernier sel contient un équivalent et demi d'acide carbonique pour un seul équivalent d'ammoniaque.

Le sesquicarbonate d'ammoniaque, ayant pour formule $3CO^2,2(AzH^3,HO)$, peut être considéré comme une combinaison de carbonate neutre et de bicarbonate d'ammoniaque. En effet,



$$3CO^2,2(AzH^3,HO) = CO^2,AzH^3,HO + 2CO^2,AzH^3,HO.$$

L'action de l'eau sur le sesquicarbonate d'ammoniaque semble confirmer cette manière de voir. Lorsqu'on le traite, en effet, par de petites quantités d'eau froide, le carbonate neutre se dissout, tandis qu'il reste des cristaux grenus de bicarbonate d'ammoniaque. Le sesquicarbonate d'ammoniaque, conservé dans des vases mal fermés, perd de l'ammoniaque et du carbonate neutre d'ammoniaque et se transforme lentement en bicarbonate.

La réaction du sesquicarbonate d'ammoniaque est fortement alcaline ; sa saveur est caustique et piquante, il exhale une odeur ammoniacale très-prononcée. Il cristallise avec 5 équivalents d'eau à une température voisine de zéro ; on l'obtient sous la forme de gros octaèdres transparents à base rhombe. Il existe donc deux états d'hydratation du sesquicarbonate d'ammoniaque ; nous avons vu, en effet, que le sel obtenu par la voie sèche ne renferme que 2 équivalents d'eau.

La chaleur décompose le sesquicarbonate d'ammoniaque en acide carbonique et en deux sels ammoniacaux de composition et de volatilité différentes (M. H. Rose).

(*) BICARBONATE D'AMMONIAQUE.



$AzH^3,HO,(CO^2)^2,HO.$

Ce sel existe sous trois états d'hydratation.

Le sel ordinaire, $(2CO^2,AzH^3,HO),HO$, se prépare en faisant arriver de l'acide carbonique en excès dans de l'ammoniaque liquide ou dans une dissolution concentrée de sesquicarbonate du commerce. On l'obtient encore avec facilité en lavant le sesquicarbonate d'ammoniaque, préalablement pulvérisé, avec de l'alcool à 90 centièmes, qui dissout le carbonate neutre et laisse pour résidu le bicarbonate. L'eau froide donnerait le même résultat, mais elle dissoudrait une quantité considérable de bicarbonate.

Le bicarbonate d'ammoniaque est isomorphe avec le bicarbonate de potasse. Il répand à l'air une légère odeur ammoniacale, et se volatilise lentement sans perdre sa transparence. Il est soluble dans 8 fois son poids d'eau froide : l'eau bouillante l'altère et en sépare de l'acide carbonique.

Usages des carbonates d'ammoniaque. — Les carbonates ammoniacaux sont employés comme réactifs dans les laboratoires ; en médecine, on se sert du sel *volatil d'Angleterre* (sesquicarbonate) comme d'un excitant très-énergique.

On emploie les carbonates d'ammoniaque bruts pour la fabrication des autres sels ammoniacaux.

(*) PHOSPHATE NEUTRE D'AMMONIAQUE. $(AzH^3)^2,(HO)^2,HO,PhO^5$.

Le phosphate neutre d'ammoniaque est incolore, inodore; il cristallise en prismes à quatre pans.

Il verdit le sirop de violettes, se décompose sous l'influence de la chaleur, perd toute son ammoniaque et les deux tiers de l'eau qu'il contient, et laisse un résidu d'acide métaphosphorique PhO^5,HO.

Il est soluble dans 4 parties d'eau froide et dans une quantité beaucoup moins considérable d'eau bouillante ; à la température de l'ébullition, il se transforme peu à peu en phosphate acide d'ammoniaque.

Préparation. — On prépare le phosphate neutre d'ammoniaque comme les phosphates neutres de soude et de potasse, en versant dans une dissolution de phosphate acide de chaux un léger excès d'ammoniaque liquide; il se précipite un phosphate de chaux insoluble, et le phosphate neutre d'ammoniaque reste dans la dissolution ; ce sel cristallise quand on fait évaporer la liqueur ; mais la dissolution devenant acide par l'évaporation, il faut, au moment de la cristallisation, verser de l'ammoniaque dans la liqueur, de manière à la rendre légèrement alcaline.

Usages des phosphates d'ammoniaque. — Ces sels servent à préparer l'acide métaphosphorique. Pour obtenir cet acide, il suffit de maintenir pendant quelque temps au rouge le phosphate neutre ou le biphosphate d'ammoniaque. Comme le résidu retient toujours un excès d'ammoniaque, on y ajoute un peu d'acide azotique, et on le calcine de nouveau.

En imprégnant les étoffes d'une dissolution de phosphates ammoniacaux, on peut les rendre moins combustibles. Le sel ammoniacal se décompose par l'action de la chaleur ; l'acide métaphosphorique qui se produit recouvre le tissu d'un enduit vitreux et le préserve du contact de l'air. Dans ces conditions, le tissu se carbonise, mais sans donner de flamme, et ne peut par conséquent propager l'incendie. Le borate d'ammoniaque et tous les sels facilement fusibles produiraient sans doute des effets analogues (Gay-Lussac).

PHOSPHATE AMMONIACO-SODIQUE. ($NaO,HO,AzH^3,HO,PhO^5,8HO$) (1).

Ce sel est connu sous le nom de *sel de phosphore*, *sel fusible de l'urine*, *sel microcosmique*. Il existe en quantité assez considérable dans l'urine, d'où il se dépose par l'évaporation.

Lorsqu'on le chauffe au rouge, il laisse pour résidu du métaphosphate de soude. Cette décomposition fait employer le phosphate ammoniaco-sodique comme fondant dans les essais au chalumeau.

On le prépare en faisant dissoudre à chaud dans 2 parties d'eau 6 ou 7 parties de phosphate de soude cristallisé et 1 partie de sel ammoniac; la dissolution laisse déposer par le refroidissement de gros cristaux transparents; les eaux mères contiennent du chlorure de sodium.

On prépare encore ce sel double en unissant directement, par la voie humide, le phosphate de soude au phosphate d'ammoniaque.

Ce sel, exposé à l'air, s'effleurit en perdant à la fois de l'eau et de l'ammoniaque.

LITHIUM. Li.

Équiv. = 81,25 ou 6,50.

En 1817, Arfwedson fit la découverte d'un nouvel oxyde alcalin, la *lithine*, existant dans quelques minéraux très-rares provenant des mines de fer d'Uloë, tels que la *pétalite*, le *spodumène*, la *tourmaline apyre*. On l'a rencontrée depuis dans la *lépidolithe*

(1) On remarquera que ce sel double contient de l'eau sous trois formes différentes : le premier équivalent d'eau joue le rôle de base ; le second équivalent d'eau est celui qui se trouve dans tout sel ammoniacal formé par un oxacide, et les huit équivalents d'eau qui sont placés après l'acide phosphorique, représentent de l'eau de cristallisation.

ou *mica rose* de Bohême, la *minette* des Vosges, ainsi que dans les eaux de Carlsbad.

Davy, ayant soumis la lithine à l'action de la pile, isola le lithium.

C'est un métal blanc, présentant l'aspect et l'éclat de l'argent. Il est très-malléable. Il se conserve bien dans l'air parfaitement sec. C'est le plus léger de tous les métaux; sa densité est de 0,5936. Il est plus dur que le potassium et le sodium.

Le lithium et ses composés ont été successivement étudiés par Berzelius, Hermann, MM. Rammelsberg, Muller, Mayer, Bunsen et Matthiessen, et en 1857 par M. Troost, qui a fait une étude complète du lithium et de ses sels.

MM. Bunsen et Matthiessen ont obtenu ce corps en décomposant le chlorure de lithium par la pile.

Il forme avec l'oxygène un oxyde et un peroxyde, comme le potassium et le sodium; il donne également un hydrate indécomposable par la chaleur.

OXYDE DE LITHIUM (Lithine). LiO.

Équiv. = 180,33 ou 14,44.

L'oxyde de lithium, anhydre et pur, est blanc, à cassure cristalline. Il n'attaque pas le platine, dans lequel il peut être porté à une température voisine de la fusion de ce métal.

Le chlore, le soufre, le phosphore agissent sur la lithine comme sur la potasse et la soude, mais le charbon ne décompose pas l'oxyde de lithium, tandis qu'il décompose la potasse et la soude.

On peut préparer cet oxyde en décomposant l'azotate de lithine dans un creuset d'argent maintenu très-longtemps au rouge; la décomposition est beaucoup plus rapide quand on ajoute du cuivre (M. Hugo Muller).

L'oxyde de lithium se dissout lentement dans l'eau, avec un dégagement de chaleur très-peu sensible. La dissolution est fortement alcaline; sa saveur est très-caustique. La lithine hydratée, chauffée fortement, fond au-dessous du rouge; refroidie, elle présente une cassure cristalline : elle est onctueuse au toucher; elle attire l'humidité de l'air, mais moins rapidement que la potasse et la soude. Mise dans l'eau, elle s'y dissout lentement. Sa formule est LiO,HO.

Le minéral le plus avantageux pour extraire l'hydrate de lithine est la triphylline, minéral assez rare qui contient de 5 à 7 p. 100 de lithine.

M. Troost a indiqué récemment un procédé d'une exécution facile pour l'extraction en grand de la lithine. Ce procédé consiste à fondre dans un fourneau à vent un mélange de

Lépidolithe pulvérisé....................	1000	grammes.
Carbonate de baryte....................	1000	—
Sulfate de baryte....................	500	—
Sulfate de potasse....................	300	—

Le mélange fond facilement, et la séparation se fait d'une manière très-nette. On obtient de la sorte du sulfate de lithine, d'où l'on peut extraire cette base en le décomposant par la baryte.

Lorsque la lithine est obtenue à l'état de sulfate, il est facile de produire ses sels. Le chlorure est préparé en traitant les sulfates par le chlorure de baryum.

Si l'on veut produire l'azotate de lithine, on traite le sulfate par l'azotate de baryte; puis, en évaporant, on sépare par cristallisation l'azotate de potasse.

La lithine caustique peut être extraite facilement du sulfate de lithine, par la baryte.

CARACTÈRES DES SELS DE LITHINE

Potasse, soude, ammoniaque.......	Pas de précipité.
Acide phosphorique...............	Précipité blanc peu soluble.
Acide tartrique....................	Pas de précipité.
Acide oxalique...	Pas de précipité.
Acide picrique......	Précipité jaune.

Les sels de lithine, chauffés au chalumeau, communiquent à la flamme extérieure une belle teinte rouge caractéristique.

Le chlorure de lithium est soluble dans un mélange de parties égales d'alcool et d'éther; les chlorures de potassium et de sodium ne se dissolvent pas dans ce mélange.

MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

BARYUM. Ba.

Équiv. = 856,25 ou 68,50.

Le baryum fut découvert en 1807 par Davy, en décomposant la baryte (protoxyde de baryum) par la pile.

Davy isola ce métal en façonnant une petite capsule avec de la baryte hydratée, et plaçant dans l'intérieur un globule de mercure; cette capsule fut mise sur une lame métallique en communication avec le pôle positif d'une pile; le pôle négatif venait se rendre dans le mercure. Il se produisit ainsi un amalgame de baryum qui, pour être préservé de l'oxydation, fut recouvert immédiatement d'huile de naphte. Cet amalgame, soumis à la distillation dans une cornue de verre, laissa un résidu de baryum. La décomposition de la baryte par la pile est beaucoup plus difficile que celle de la potasse ou de la soude.

La décomposition électrolytique du chlorure de baryum donne aussi du baryum (M. Bunsen).

On peut aussi préparer le baryum en décomposant la baryte anhydre par la vapeur de potassium.

Le baryum paraît blanc ou jaunâtre ; sa densité est comprise entre 4 et 5 ; il fond au-dessous de la chaleur rouge, et ne se volatilise pas à la température qui est voisine du point de fusion du verre.

Lorsqu'on l'expose à l'air, il absorbe l'oxygène et se ternit ; il décompose l'eau avec rapidité, dégage de l'hydrogène et produit de la baryte.

PROTOXYDE DE BARYUM (BARYTE). BaO.

Équiv. = 956,25 ou 76,25.

La baryte anhydre se présente sous la forme d'une matière spongieuse, d'un blanc grisâtre. Elle a une saveur âcre ; elle est vénéneuse, extrêmement caustique, et verdit le sirop de violettes. La baryte est infusible au feu de forge, fusible au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, et indécomposable par la chaleur.

Sa densité est égale à 4.

Quand on l'expose à l'air, elle attire à la fois l'humidité et l'acide carbonique, et se réduit en poussière.

La baryte anhydre jouit d'une grande affinité pour l'eau. Lorsqu'on jette, en effet, quelques gouttes d'eau sur un morceau de baryte, la chaleur produite par la combinaison chimique volatilise une partie de l'eau et peut même quelquefois rendre la baryte incandescente.

La baryte est soluble dans l'eau ; à la température ordinaire, ce liquide dissout la vingtième partie de son poids de baryte, et la dixième partie à la température de 100°. Lorsqu'on fait dissoudre de la baryte dans l'eau bouillante et qu'on laisse refroidir la dissolution, on obtient un hydrate de baryte cristallisé en prismes hexagonaux terminés par des pyramides à quatre faces. Cet hydrate a pour formule : BaO,10HO. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion, se décompose en perdant 9 équivalents d'eau, et se transforme en un nouvel hydrate BaO,HO, inaltérable aux températures les plus élevées.

Un autre hydrate cristallisé a pour composition : BaO,8HO (M. Filhol).

Le chlore décompose la baryte de la même manière que la potasse et la soude, chasse l'oxygène et produit du chlorure de baryum.

Le soufre réagit sur la baryte sous l'influence de la chaleur, et forme, suivant la température, du sulfate ou de l'hyposulfite de baryte et du trisulfure de baryum de couleur verte.

La baryte, chauffée au rouge dans la vapeur de phosphore, se change en phosphate de baryte et en phosphure de baryum.

L'acide sulfurique monohydraté, versé sur la baryte caustique, se combine avec cette base et la porte à l'incandescence. Sous l'influence de l'acide sulfurique, la strontiane, qui pourrait être confondue avec la baryte, ne produit pas de dégagement de lumière.

La baryte agit sur les matières organiques comme la potasse et la soude, et les désorganise rapidement.

Préparation. — On prépare en général la baryte avec le sulfate de baryte (spath pesant), qui est un sel très-abondant dans la nature.

On mélange intimement 8 parties de sulfate de baryte réduit en poudre très-fine, avec 1 partie de charbon également pulvérisé et 2 parties de résine ; on introduit le mélange dans un creuset de Hesse, et on le calcine au rouge blanc pendant une heure environ.

Il se dégage de l'oxyde de carbone, et il reste dans le creuset un mélange de charbon et de sulfure de baryum. Ce résidu est traité par l'eau bouillante qui dissout le sulfure ; la dissolution filtrée est soumise à l'action d'un léger excès d'acide azotique, qui transforme le sulfure de baryum en azotate de baryte et en acide sulfhydrique qui se dégage.

La dissolution évaporée laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'azotate de baryte qu'on purifie par deux cristallisations successives des corps étrangers avec lesquels ils peuvent être mélangés ; lorsque ce sel contient de l'azotate de sesquioxyde de fer, on le traite par l'eau de baryte qui précipite le fer à l'état de peroxyde hydraté.

L'azotate de baryte ainsi préparé étant un sel anhydre, il ne reste plus qu'à le calciner pour en retirer de la baryte ; cette calcination doit être faite dans une cornue de porcelaine, et non dans une cornue de terre dont la pâte contient toujours assez d'oxydes métalliques pour donner à la baryte une teinte brune très-foncée.

L'azotate de baryte commence par se fondre et se boursoufle beaucoup au moment où il se décompose ; il faut toujours prendre une cornue de porcelaine très-grande et élever graduellement la température jusqu'au rouge ; sinon, l'azotate en fusion viendrait bientôt s'engager dans le col de la cornue qui est froid et en déterminerait la rupture. La calcination de l'azotate de baryte doit être poussée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus ni vapeurs rutilantes ni oxygène.

BI-OXYDE DE BARYUM. BaO^2.

Équiv. = 1056,25 ou 84,50.

Le bi-oxyde de baryum est d'un blanc grisâtre ; il n'a pas de saveur sensible ; lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il se délite, mais sans produire de chaleur, et forme un hydrate qui a pour formule : $BaO^3,6HO$ (MM. Liebig et Wœhler).

Chauffé à une température très-élevée, le bi-oxyde de baryum perd son oxygène et se transforme en baryte. Nous avons vu comment M. Boussingault avait utilisé cette propriété pour extraire l'oxygène de l'air.

On doit considérer le bi-oxyde de baryum comme un oxydant énergique ; si on le chauffe dans du gaz hydrogène, il absorbe ce gaz, devient incandescent et donne naissance à de l'hydrate de baryte.

Le charbon, sous l'influence de la chaleur, le transforme en un mélange de baryte et de carbonate de baryte. Introduit dans certaines dissolutions métalliques, telles que celles de manganèse, de zinc, de cuivre, de nickel, il élimine l'oxyde métallique et le fait passer au maximum d'oxydation.

Le bi-oxyde de baryum traité par les acides présente des phénomènes que nous avons décrits en traitant de l'eau oxygénée : tantôt les acides dégagent la moitié de l'oxygène du bi-oxyde de baryum, et produisent des sels de baryte, tantôt l'oxygène éliminé s'unit à l'eau pour donner naissance à du bi-oxyde d'hydrogène ou eau oxygénée.

Traité par l'acide sulfurique à une température inférieure à 75°, le bi-oxyde de baryum donne de l'oxygène ozonisé. (M. Houzeau.)

Préparation. — On peut obtenir le bi-oxyde de baryum hydraté, en versant de l'eau oxygénée dans de l'eau de baryte ; il se précipite alors en cristaux blancs et soyeux. Cet hydrate est beaucoup moins stable que le bi-oxyde de baryum anhydre, et passe à l'état de baryte en perdant la moitié de son oxygène, par la seule action de l'eau bouillante (Thenard).

On prépare ordinairement le bi-oxyde de baryum en introduisant de la baryte dans un tube de porcelaine, que l'on chauffe au rouge naissant et dans lequel on fait passer un courant d'oxygène pur et sec ; l'oxygène est absorbé complétement, et si le courant de gaz est rapide, la baryte devient incandescente ; l'opération est terminée lorsque l'oxygène commence à se dégager à l'extrémité du tube. Cette suroxydation de la baryte peut encore être opérée dans un ballon recouvert d'un lut argileux et placé dans un bain de sable dont on élève la température jusqu'au rouge sombre.

CARACTÈRES DES SELS DE BARYTE

Potasse. — Précipité blanc abondant d'hydrate de baryte, qui disparaît complétement dans un grand excès d'eau.

Ammoniaque. — Pas de précipité, si l'ammoniaque ne contient pas de carbonate d'ammoniaque.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate de baryte.

Acide sulfurique ou sulfates solubles. — Précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique : cette précipitation est caractéristique pour les sels de baryte.

(*) *Chromate de potasse.* — Précipité jaune, soluble dans un excès d'acide.

(*) *Acide hydrofluosilicique.* — Précipité blanc cristallin.

(*) *Phosphate de soude.* — Précipité blanc de phosphate de baryte, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique.

(*) *Arséniate de soude.* — Précipité blanc d'arséniate de baryte, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique.

(*) *Acide perchlorique.* — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Pas de précipité.

Cyanoferrure de potassium. — Pas de précipité, si les dissolutions sont étendues; mais il se forme un précipité blanc qui cristallise au bout de quelque temps, dans des liqueurs concentrées.

Le sulfate de baryte étant complétement insoluble dans l'eau et dans les acides, la baryte se dose toujours dans les analyses à l'état de sulfate de baryte.

(*) CHLORURE DE BARYUM. BaCl.

Équiv. = 1300,0 ou 104,0.

Le chlorure de baryum a une saveur âcre et désagréable; il est vénéneux comme tous les sels de baryte.

100 parties d'eau en dissolvent, à 15°, 43,5 parties, et à 105°, 77 parties. L'alcool n'en dissout que $\frac{1}{100}$ de son poids. Le chlorure de baryum est complétement insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Il cristallise en tables carrées; cette forme permet de le distinguer du chlorure de strontium, qui cristallise en longues aiguilles.

Les cristaux de chlorure de baryum contiennent 2 équivalents d'eau. Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, ils décrépitent, perdent leur eau et entrent ensuite en fusion sans se décomposer.

Le chlorure de baryum est employé dans les laboratoires de chimie comme réactif pour reconnaître la présence de l'acide sulfurique ou des sulfates.

Préparation. — On peut préparer le chlorure de baryum en dissolvant le carbonate de baryte, le sulfure de baryum ou la baryte caustique dans l'acide chlorhydrique.

Ce chlorure s'obtient encore en chauffant au rouge vif, pendant une heure environ, un mélange d'équivalents égaux de sulfate de baryte et de chlorure de calcium; il se fait une double décomposition, et le chlorure de calcium se change en chlorure de baryum : $SO^3,BaO + ClCa = SO^3,CaO + ClBa$. Sous l'influence de la chaleur, il se produit donc une réaction inverse de celle qui a lieu par voie humide; lorsqu'on verse en effet une dissolution de sulfate de chaux dans une dissolution de chlorure de baryum, il se forme du chlorure de calcium et du sulfate de baryte : $SO^3,CaO + ClBa = SO^3,BaO + ClCa$.

Pour séparer le chlorure de baryum qui a pris naissance dans la première des deux réactions précédentes, il faut pulvériser

la masse provenant de la calcination et la reprendre par l'eau bouillante en opérant avec rapidité ; sinon, le sulfate de chaux, en présence du chlorure de baryum et de l'eau, régénérerait bientôt du sulfate de baryte et du chlorure de calcium.

Pour obtenir plus facilement le chlorure de baryum, on peut ajouter de la limaille de fer et du charbon au mélange de sulfate de baryte et de chlorure de calcium ; on obtient, par la fusion, du sulfure de fer et un composé insoluble formé de sulfure de calcium et de chaux ; on sépare ensuite le chlorure de baryum par l'eau bouillante.

(*) AZOTATE DE BARYTE. BaO, AzO^5.

Équiv. = 1631,25 ou 130,50.

On prépare l'azotate de baryte en traitant le sulfure de baryum par l'acide azotique étendu : si la liqueur contient de l'oxyde de fer, on précipite cet oxyde au moyen de l'eau de baryte. En soumettant l'azotate de baryte à deux cristallisations successives, on l'obtient ordinairement très-pur.

Ce sel cristallise en octaèdres réguliers, inaltérables à l'air et toujours anhydres ; il est peu soluble dans l'eau, car 100 parties de ce liquide en dissolvent 5 parties à 0° et 35,18 à 101°,65. L'azotate de baryte est complétement insoluble dans l'acide azotique concentré. Il est également insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il décrépite et se transforme en azotite de baryte, qu'une température plus élevée décompose d'abord en bi-oxyde de baryum et en dernier lieu en baryte : il se dégage pendant la calcination de l'oxygène et des vapeurs nitreuses.

L'azotate de baryte sert à préparer la baryte. On l'emploie dans les laboratoires de chimie pour précipiter l'acide sulfurique libre ou les sulfates.

(*) SULFATE DE BARYTE. BaO,SO^3.

Equiv. = 1456,25 ou 116,5.

Le sulfate de baryte est désigné en minéralogie sous les noms de *baryte sulfatée*, de *spath pesant*, de *barytine*. Il est très-abondant dans la nature ; on le trouve dans les amas et dans les filons métallifères, particulièrement dans ceux d'argent, d'antimoine, de cuivre, de mercure ; il forme la gangue d'un grand nombre de minerais : il est rare de trouver des filons riches en sulfate de baryte, sans minerais métalliques.

Le sulfate de baryte existe tantôt en cristaux nets et transparents, tantôt en rayons, en stalactites, en masses fibreuses, lamellaires, grenues ou compactes. Ces cristaux possèdent trois

clivages faciles, et dérivent d'un prisme droit rhomboïdal de 101° 4'.

La densité du sulfate de baryte naturel est considérable et représentée par 4,7. Cette propriété, jointe au triple clivage du sulfate de baryte, rend ce minéral facile à reconnaître : elle lui a fait donner le nom de *spath pesant*.

Le sulfate de baryte est un des corps les moins solubles dans l'eau que l'on connaisse ; l'acide sulfurique forme un précipité dans une liqueur qui ne contient que $\frac{1}{200000}$ d'un sel de baryte en dissolution. Il est complétement insoluble dans les acides azotique et chlorhydrique ; l'acide sulfurique concentré et bouillant le dissout sensiblement ; lorsqu'on ajoute de l'eau à cette dissolution, le sulfate de baryte se trouve précipité complétement.

L'acide sulfurique bouillant, qui tient du sulfate de baryte en dissolution, laisse déposer par le refroidissement un sel cristallisé en aiguilles brillantes qui paraît être un bisulfate de baryte $2SO^3,BaO,HO$. Ce sel est décomposé par l'eau en sulfate neutre et en acide sulfurique.

Le sulfate de baryte est complétement indécomposable par la chaleur, mais il entre en fusion sous l'influence d'une température élevée. Ce sel peut se combiner par voie sèche avec le sulfate de soude (M. Berthier).

On obtient artificiellement le sulfate de baryte en précipitant un sel de baryte soluble par l'acide sulfurique ou un sulfate. Dans ce cas, il peut retenir une petite quantité des sels qui ont servi à le préparer.

Le sulfate de baryte artificiel sert, sous le nom de *blanc de baryte*, pour la fabrication des papiers de tenture satinés et des cartons glacés ; sa consommation tend à prendre des proportions assez considérables, par son application à la peinture en détrempe, à la peinture siliceuse, au blanchiment des plafonds, etc.

Le sulfate de baryte naturel est employé comme fondant dans quelques fonderies de cuivre : il entre dans la composition de certains verres ; on le mêle quelquefois au blanc de céruse ; il sert dans les laboratoires à préparer les autres sels de baryte ; en le calcinant avec du charbon, on le transforme, en effet, en sulfure de baryum qui est attaquable par tous les acides.

(*) CARBONATE DE BARYTE. BaO, CO^2.

Équiv. = 1231,25 ou 98,5.

Ce sel existe dans la nature : il accompagne presque toujours les minerais de plomb : on lui donne le nom de *withérite*. On en trouve de grandes quantités en Angleterre, où il est employé, au lieu d'arsenic, comme mort aux rats.

Il est incolore, il cristallise en prismes droits rhomboïdaux de 118° 57'. Sa densité est 4,29. Il est complétement insoluble dans

l'eau ; on peut l'obtenir par double décomposition, en traitant un sel de baryte par un carbonate soluble.

Ce sel est très-difficilement décomposé par la chaleur ; toutefois, lorsqu'on le chauffe à un feu de forge, il perd son acide carbonique et se transforme en baryte. Cette décomposition est rendue beaucoup plus facile par l'intervention du charbon (M. Abich).

Il existe un bicarbonate de baryte, $2CO^2,BaO$, que l'on obtient en faisant arriver un courant d'acide carbonique dans de l'eau qui tient en suspension du carbonate de baryte. On admet l'existence d'un sesquicarbonate de baryte, $3CO^2,2BaO$, qui se forme en précipitant un sel de baryte soluble par le sesquicarbonate de potasse ou de soude.

Le carbonate de baryte peut se combiner par voie sèche avec le chlorure de sodium, le chlorure de baryum et le sulfate de soude (M. Berthier).

(*) STRONTIUM. St.

Équiv. = 546,87 ou 43,75.

On a obtenu le strontium, comme le baryum, en décomposant le protoxyde de strontium (strontiane), ou le chlorure de strontium, par la pile.

Le strontium est jaune, il est plus lourd que l'eau ; il absorbe facilement l'oxygène de l'air, et se transforme en strontiane. Il décompose l'eau, comme le baryum. Sa densité est égale à 2,5.

PROTOXYDE DE STRONTIUM (STRONTIANE). StO.

Cet oxyde est solide, d'une couleur grisâtre, spongieux comme la baryte, attirant comme elle l'humidité et l'acide carbonique de l'air. Il se dissout dans l'eau, et produit un hydrate cristallisé qui retient 10 équivalents d'eau. Lorsqu'on chauffe cet hydrate à 100°, on lui fait perdre 9 équivalents d'eau, et on le transforme en StO,HO, qui est indécomposable à la température la plus élevée.

On prépare la strontiane en décomposant l'azotate de strontiane par la chaleur dans une cornue de porcelaine. On obtient aussi la strontiane en chauffant au rouge blanc un mélange de carbonate de strontiane et de charbon ; l'acide carbonique se transforme en oxyde de carbone, et il reste un mélange de charbon et de strontiane, que l'on peut facilement séparer au moyen de l'eau.

BI-OXYDE DE STRONTIUM. StO^2.

On obtient cet oxyde à l'état hydraté en soumettant une dissolution de strontiane à l'action de l'eau oxygénée ; il se précipite sous la forme d'un corps blanc cristallin (Thenard).

La strontiane anhydre n'absorbe pas directement l'oxygène, et se distingue en cela de la baryte.

CHLORURE DE STRONTIUM. StCl.

On prépare le chlorure de strontium en soumettant la strontiane à l'action du chlore, ou mieux en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le carbonate de strontiane ou le sulfure de strontium. On l'obtient encore en calcinant un mélange de chlorure de calcium et de sulfate de strontiane.

Le chlorure de strontium cristallise dans l'eau en longues aiguilles, qui sont des prismes hexaèdres ; ces cristaux retiennent 6 équivalents d'eau. Ils sont décomposés par la chaleur, et donnent du chlorure de strontium anhydre.

Le chlorure de strontium se dissout dans une fois et demie son poids d'eau à 15°, et dans les 4 cinquièmes de son poids d'eau bouillante. Il est soluble dans l'alcool. Une partie de chlorure de strontium se dissout dans 24 parties d'alcool à 15° et dans 19 parties d'alcool bouillant. Cette dissolution brûle avec une belle flamme pourpre, et sert à distinguer le chlorure de strontium du chlorure de baryum, qui ne modifie pas d'une manière sensible la couleur de la flamme de l'alcool.

Le chlorure de strontium est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Après avoir été desséché, il absorbe 4 équivalents ou 46 pour 100 de gaz ammoniac.

CARACTÈRES DES SELS DE STRONTIANE

Potasse. — Précipité abondant de strontiane hydratée, qui se dissout dans un excès d'eau.

Ammoniaque. — Pas de précipité.

Acide sulfurique et sulfates. — Précipité blanc, à peine soluble dans l'eau et les acides, et qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps, lorsque la liqueur contient des acides libres. Le sulfate de strontiane étant soluble dans environ 4000 parties d'eau, la dissolution de ce sel se trouble sensiblement lorsqu'on la traite par un sel de baryte. Les sels de strontiane, dissous dans une grande quantité d'eau, cessent d'être précipités par l'acide sulfurique et les sulfates.

Chlorate de potasse. — Ne trouble pas les sels de strontiane, à moins qu'ils ne soient en dissolutions concentrées.

Carbonates alcalins. — Précipité de carbonate de strontiane.

Acide hydrofluosilicique et acide perchlorique. — Pas de précipité.

Cyanoferrure de potassium. — Pas de précipité, même dans les dissolutions concentrées.

Sulfures. — Pas de précipité.

Les sels de strontiane colorent la flamme de l'alcool en rouge carmin.

Les sels de baryte et les sels de strontiane ayant un grand nombre de caractères communs, il importe de distinguer nettement l'une de l'autre ces deux classes de sels; on emploiera de préférence les réactifs suivants :

L'*acide hydrofluosilicique*, qui précipite les sels de baryte, et ne précipite pas les sels de strontiane.

Le *chromate de potasse*, qui précipite immédiatement les sels de baryte, et qui ne précipite que lentement les sels de strontiane.

L'*alcool*, dont la flamme est colorée en rouge par les sels de strontiane, et ne change pas sensiblement de teinte par la présence des sels de baryte.

Dans les analyses, on dose ordinairement la strontiane à l'état de sulfate; pour rendre ce sel complétement insoluble dans l'eau de lavage, on ajoute à cette eau une certaine quantité d'alcool.

AZOTATE DE STRONTIANE. AzO^3,StO.

Ce sel cristallise en octaèdres réguliers; il est soluble dans 5 fois son poids d'eau, à la température ordinaire, et dans son propre poids d'eau bouillante.

Il cristallise avec 5 équivalents d'eau; mais lorsque les cristaux se sont déposés à une température élevée, ils sont anhydres.

L'azotate de strontiane est insoluble dans l'alcool. Cette propriété permet dans l'analyse de séparer l'azotate de strontiane de l'azotate de chaux, ce dernier sel étant soluble dans l'alcool.

L'azotate de strontiane est décomposable par la chaleur; il sert à préparer la strontiane anhydre.

On obtient l'azotate de strontiane en traitant par l'acide azotique le carbonate de strontiane ou le sulfure de strontium.

L'azotate de strontiane, mélangé à différents corps combustibles, est employé par les artificiers pour faire les feux rouges. Voici la composition d'un de ces mélanges :

Azotate de strontiane anhydre............	40	parties.
Fleurs de soufre........................	13	—
Chlorate de potasse.....................	5	—
Sulfure d'antimoine.....................	4	—

SULFATE DE STRONTIANE. SO^3,StO.

Ce corps se nomme en minéralogie *strontiane sulfatée* ou *célestine*.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux de 104° 30′. Sa densité est 3,89. Il est blanc, insipide, soluble dans 3 à 4000 parties

d'eau : cette dissolution précipite très-sensiblement les sels de baryte solubles, ce qui démontre que le sulfate de baryte est moins soluble dans l'eau que le sulfate de strontiane.

Le sulfate de strontiane existe en beaux cristaux transparents dans les solfatares de la Sicile ; il accompagne le soufre natif.

On le trouve sous la forme de rognons arrondis sur plusieurs points de la France, et particulièrement dans les environs de Paris, à Montmartre, à Ménilmontant, etc. Il est ordinairement mêlé à du carbonate de chaux, dont on le débarrasse en le traitant par l'acide chlorhydrique.

Il sert à préparer tous les autres sels de strontiane. On le transforme d'abord en sulfure par une calcination avec du charbon, et l'on dissout ensuite le sulfure de strontium dans les acides.

CARBONATE DE STRONTIANE. CO^2,StO.

Ce sel existe dans la nature, et porte le nom de *strontiane carbonatée* ou *strontianite*.

Le carbonate de strontiane cristallise en prismes droits de 117° 32′. Il est incolore ; sa densité est égale à 3,65. Il se décompose comme le carbonate de baryte sous l'influence d'une température très-élevée. Le carbonate de strontiane se décompose par la chaleur avec facilité lorsqu'on le soumet à l'action du charbon ou de la vapeur d'eau.

Comme le carbonate de strontiane est insoluble dans l'eau, on peut l'obtenir par double décomposition, en traitant un sel de strontiane soluble par un carbonate soluble. On le rencontre dans quelques sources, où il est dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique.

CALCIUM. Ca.

Équiv. = 250,0 ou 20.

Le calcium a été isolé au moyen de la pile par Davy : une petite coupelle de chaux humide fut remplie de mercure ; le pôle positif de la pile fut mis en communication avec la lame métallique sur laquelle reposait la coupelle, et le pôle négatif avec le mercure ; il se produisit ainsi un amalgame de calcium. Cet amalgame, soumis à la distillation, donna du calcium pur.

Le potassium peut décomposer la chaux à une température élevée et mettre en liberté le calcium.

On prépare aisément le calcium en décomposant l'iodure de calcium par le sodium sous l'influence de la chaleur. La réaction s'opère sous une pression supérieure à celle de l'atmosphère, dans un creuset de fer fermé par un bouchon à vis (MM. Liès-Bodart et Jobin).

On prépare encore le calcium en chauffant 300 parties de chlorure de calcium, 400 parties de zinc et 100 parties de sodium : on obtient ainsi un alliage de zinc et de calcium, qui donne du calcium pur lorsqu'on le calcine dans un creuset de charbon de cornue (M. Caron).

Le calcium est d'un jaune pâle, d'un éclat métallique ; chauffé dans l'air sec, ou exposé à l'air humide, il se transforme en *chaux*. Sa densité est égale à 1,584.

Il décompose l'eau en dégageant beaucoup de chaleur et mettant l'hydrogène en liberté.

Le calcium se combine en deux proportions avec l'oxygène, pour former le protoxyde de calcium CaO (chaux) et le bi-oxyde CaO^2.

PROTOXYDE DE CALCIUM (CHAUX). CaO.

Équiv. = 350 ou 28.

La chaux est connue de toute antiquité; elle entrait dans les mortiers employés par les anciens.

Cette base est blanche, caustique, très-alcaline, d'une densité égale à 2,3 ; elle verdit le sirop de violettes ; quand on la plonge dans l'eau et qu'on l'en retire lorsque l'air qu'elle contenait dans ses pores s'est dégagé, elle s'hydrate en donnant naissance à un dégagement de chaleur qui peut élever la température jusqu'à 300°, et produit un sifflement accompagné d'épaisses vapeurs d'eau. La chaleur que développe la chaux en s'hydratant est suffisante pour enflammer la poudre.

La chaux qui s'est *délitée*, c'est-à-dire qui s'est réduite en poudre en absorbant de l'eau, représente sensiblement un monohydrate CaO,HO : on lui donne souvent le nom de chaux *éteinte* pour la distinguer de la *chaux vive*, qui est la chaux anhydre CaO. La chaux éteinte, en suspension dans l'eau, constitue le *lait de chaux*.

Lorsque la chaux est de bonne qualité, si on l'arrose d'une petite quantité d'eau, elle s'échauffe, foisonne beaucoup ; en ajoutant de l'eau, on peut former une pâte liante ; on lui donne alors le nom de *chaux grasse*.

Lorsque la chaux est souillée par des matières étrangères, elle ne foisonne pas avec l'eau ; on dit alors qu'elle est *maigre*.

La solubilité de la chaux dans l'eau est très-faible : une partie de chaux se dissout dans 778 parties d'eau à 15° et dans 1270 parties d'eau à 100°.

La chaux est donc plus soluble à la température ordinaire qu'à la température de 100°. Aussi l'eau de chaux se trouble lorsqu'on la fait bouillir, et dépose de la chaux.

Le sucre se combine avec la chaux et la rend très-soluble dans l'eau.

Une dissolution de chaux que l'on fait évaporer dans le vide, laisse déposer des prismes hexaèdres, dont la composition est représentée par la formule CaO,HO (Gay-Lussac).

L'eau de chaux est fréquemment employée dans les laboratoires comme réactif : pour la préparer, on introduit de la chaux dans un flacon que l'on remplit ensuite entièrement d'eau. L'excès de chaux se dépose, et l'eau de chaux reste claire : cette première dissolution n'est jamais pure, elle contient ordinairement une certaine quantité de potasse. Pour préparer une eau de chaux très-pure, il faut d'abord laver la chaux à trois ou quatre reprises avant de la laisser définitivement en contact avec l'eau.

La chaux à l'état anhydre ou à l'état hydraté absorbe l'acide carbonique de l'air, et produit du carbonate de chaux ; en se carbonatant, elle devient dure, et se transforme en une matière qui présente la composition de la pierre à chaux, et qui en a souvent la dureté.

C'est cette propriété importante qui fait employer la chaux dans la confection des mortiers.

État naturel de la chaux. — La chaux absorbe promptement l'eau et l'acide carbonique de l'air ; aussi ne se trouve-t-elle jamais dans la nature à l'état de liberté ; mais on la rencontre combinée avec l'acide carbonique et constituant toutes les variétés de carbonate de chaux, qui portent les noms de craie, de marbre, de spath d'Islande, d'arragonite, etc. Les coquilles des mollusques sont presque entièrement formées de carbonate de chaux.

La chaux combinée avec l'acide sulfurique constitue le plâtre, corps abondamment répandu dans la nature.

Cette base entre aussi dans la composition des os des animaux à l'état de phosphate et de carbonate de chaux.

On la trouve en outre combinée en différentes proportions avec la silice. La plupart des végétaux contiennent de la chaux unie à des acides organiques.

Extraction de la chaux. — Comme la chaux est indécomposable par la chaleur, on emploie pour sa préparation des sels de chaux, dont les acides peuvent être chassés sous l'influence d'une température élevée. L'azotate de chaux pourrait servir à cette préparation ; mais ce sel n'étant pas abondant, c'est toujours le carbonate de chaux qui sert à fabriquer la chaux.

Les calcaires purs ou presque purs fournissent, par la calcination, de la *chaux grasse*.

Si le calcaire est impur, et surtout s'il est argileux, il laisse une chaux qui foisonne peu et se durcit quand on la laisse en contact avec l'eau.

Lorsqu'on soumet à la calcination le carbonate de chaux pur, on reconnaît que sa décomposition est lente et exige une température élevée. On peut employer l'appareil ci-contre (*fig.* 99).

Différents gaz, tels que l'oxyde de carbone, l'hydrogène, et surtout la vapeur d'eau, accélèrent la décomposition du carbonate de chaux. Lorsqu'on remplit un tube de porcelaine *ab* de fragments de carbonate de chaux et qu'on expose ce tube au rouge sombre, on ne remarque aucun dégagement

d'acide carbonique; mais si l'on fait passer dans le tube, à cette

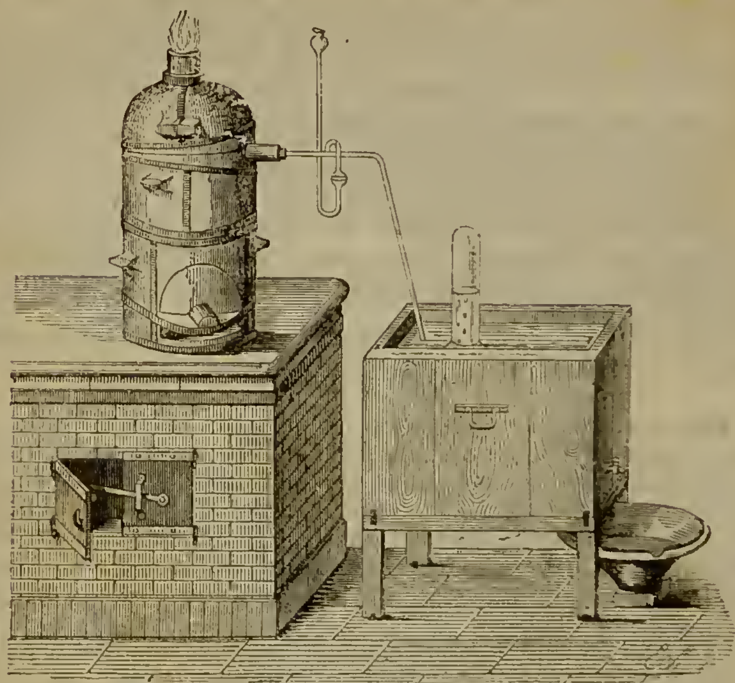


Fig. 99.

même température, un courant de gaz ou de vapeur d'eau, la décomposition du sel se détermine aussitôt (*fig.* 100).



Fig. 100.

L'influence de la vapeur d'eau sur la décomposition du car-

bonate de chaux est connue depuis longtemps des fabricants de chaux, qui savent qu'une pierre encore humide se décompose plus facilement que celle qui a été desséchée à l'air : aussi jettent-ils souvent dans les fours à chaux une petite quantité d'eau, qui, en se volatilisant, active la décomposition de la pierre calcaire.

On emploie différents fours pour calciner le carbonate de chaux.

Les uns sont à cuisson discontinue; ils sont simplement creusés dans le sol ou construits en briques (*fig.* 101). On fait avec les plus gros morceaux de pierre calcaire une voûte surbaissée qu'on recouvre de fragments de plus en plus petits; on remplit ainsi tout l'intérieur du four. Le combustible est brûlé sous la voûte; quand la calcination est terminée, on laisse refroidir, et on retire la chaux.

D'autres fours sont à cuisson continue, ce qui entraîne moins de pertes de chaleur. Ce sont des fourneaux à cuve, assez élevés

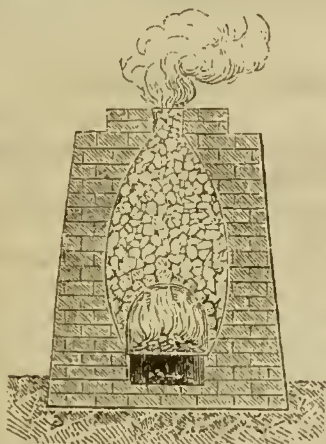


Fig. 101.

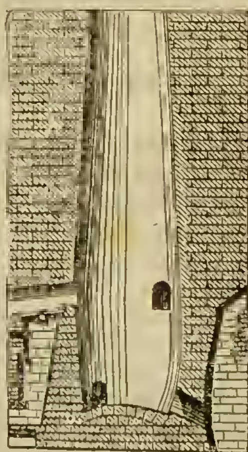


Fig. 102.

(*fig.* 102), dans lesquels on charge à la partie supérieure la pierre calcaire mêlée au combustible, qui est généralement la houille. A mesure que les charges descendent, on retire les fragments de chaux par des ouvertures inférieures.

Usages de la chaux. — Les usages de la chaux sont nombreux.

La chaux sert de base à la préparation des mortiers : on l'emploie dans le tannage pour gonfler les peaux, dans la purification du gaz de l'éclairage pour absorber les acides sulfhydrique et carbonique.

Elle sert aussi dans la préparation de la potasse et de la soude caustique pour enlever l'acide carbonique aux carbonates alcalins.

La chaux est employée dans la saponification des corps gras destinés à la fabrication des bougies stéariques, et dans la fabrication du sucre, pour l'opération qui porte le nom de *défécation*.

Elle sert en agriculture comme amendement. Lorsqu'une terre est trop argileuse, on la mélange souvent avec une certaine quantité de chaux, qui, en absorbant l'eau et l'acide carbonique, se délite, rend la terre plus légère et la végétation plus facile. Cette addition de chaux permet aussi de restituer à la terre l'élément calcaire que la végétation lui enlève chaque année.

BI-OXYDE DE CALCIUM. CaO^2.

Quand on verse de l'eau oxygénée dans une dissolution de chaux, il se forme un précipité blanc, cristallin, de bi-oxyde de calcium hydraté. Ce corps est peu stable et se décompose même dans l'eau, en chaux et en oxygène (Thenard).

CARACTÈRES DES SELS DE CHAUX

Les sels de chaux sont incolores, d'une saveur amère et salée; ils se reconnaissent au moyen des réactifs suivants :

Potasse et soude. — Précipité blanc, gélatineux, de chaux.

Ammoniaque. — Pas de précipité.

Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc de carbonate de chaux.

Acide oxalique et oxalate d'ammoniaque. — Précipité blanc d'oxalate de chaux, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, mais très-soluble dans l'acide azotique : cette réaction est caractéristique pour les sels de chaux.

Acide sulfurique et sulfates solubles. — Précipité blanc de sulfate de chaux ; le précipité n'apparaît pas lorsque la liqueur est trop étendue, et se forme aussitôt qu'on y ajoute de l'alcool.

Acide sulfhydrique. Sulfures alcalins. Cyanoferrure de potassium. Acide hydrofluosilicique. — Pas de précipité.

Au chalumeau. — Les sels de chaux, et principalement le carbonate, répandent un éclat éblouissant, lorsqu'on les chauffe à l'extrémité du dard de la flamme.

CHLORURE DE CALCIUM. CaCl.

Équiv. = 693,75 ou 55,50.

Le chlorure de calcium existe dans les eaux de la mer, dans les eaux de rivières, de fontaines, de puits ; on le trouve souvent aussi dans les matériaux salpêtrés.

On peut le préparer en faisant passer du chlore sur de la chaux

portée au rouge, ou mieux en dissolvant de la chaux ou du carbonate de chaux dans l'acide chlorhydrique.

Mais le procédé de préparation le plus simple consiste à traiter par l'eau les résidus de la préparation de l'ammoniaque. La liqueur, qui est toujours alcaline, est saturée par l'acide chlorhydrique, et ensuite évaporée à sec.

Le chlorure de calcium est blanc; sa saveur est amère; il cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces. Il retient alors 49,12 pour 100 d'eau ou 6 équivalents. Ces cristaux, desséchés dans le vide, perdent 4 équivalents d'eau.

Le chlorure de calcium a une grande affinité pour l'eau : c'est un des corps les plus déliquescents que l'on connaisse. L'eau peut en prendre 15 fois son poids à la température de 15°. Une dissolution saturée de chlorure de calcium n'entre en ébullition qu'à la température de 179°,5. Une dissolution de chlorure de calcium saturée à chaud laisse déposer par le refroidissement des cristaux prismatiques très-déliquescents, dont la composition est exprimée par la formule : $CaCl + 6HO$. Sa grande affinité pour l'eau le fait employer pour dessécher les gaz et pour enlever à certains liquides l'eau qu'ils peuvent tenir en dissolution. Toutefois, le chlorure de calcium ne dessèche pas les gaz d'une manière absolue.

En chauffant le chlorure de calcium hydraté, il entre en fusion dans son eau de cristallisation, se solidifie en perdant peu à peu toute son eau, et peut éprouver ensuite la fusion ignée.

Le chlorure de calcium fondu, puis exposé à la lumière pendant quelque temps, et porté ensuite dans l'obscurité, paraît lumineux : on lui donnait autrefois le nom de *phosphore de Homberg*.

Lorsque le chlorure de calcium est anhydre et qu'on le met en contact avec l'eau, il s'hydrate en produisant de la chaleur. Si l'on met au contraire du chlorure de calcium hydraté dans l'eau, cet hydrate se dissout rapidement, et abaisse la température du liquide. Un mélange de neige et de chlorure de calcium hydraté en poudre peut produire un froid capable de congeler le mercure.

Si l'on calcine à l'air le chlorure de calcium, il se transforme en partie en chaux et en carbonate de chaux, et prend une réaction alcaline. Toutefois cette altération n'a lieu qu'avec beaucoup de lenteur.

Chauffé avec les sulfates de baryte et de strontiane, le chlorure de calcium les transforme en sulfate de chaux, et produit des chlorures de baryum et de strontium.

Le chlorure de calcium anhydre se dissout facilement dans l'alcool : 10 parties d'alcool peuvent dissoudre 7 parties de chlorure de calcium anhydre, à la température de 80°. Si l'on fait évaporer cette dissolution, on obtient des lames rectangulaires qui contiennent 59 pour 100, ou 3 équivalents et demi d'alcool; dans ce composé, l'alcool remplace l'eau de cristallisation (M. Graham).

Le chlorure de calcium se combine avec l'ammoniaque : 100 parties de chlorure anhydre peuvent absorber 119 parties d'ammoniaque, et former un composé qui a pour formule : $ClCa,4AzH^3$. Aussi ne peut-on pas se servir du chlorure de calcium pour dessécher le gaz ammoniac.

(*) OXYCHLORURE DE CALCIUM. $CaCl,3CaO$.

On obtient ce composé en introduisant de la chaux dans une dissolution bouillante et concentrée de chlorure de calcium. L'ébullition doit être maintenue pendant quelque temps, et il se dépose, par le refroidissement de la liqueur, de longs cristaux prismatiques qui ont pour formule : $ClCa,3CaO,15HO$. Ce corps n'est stable que dans une eau chargée de chlorure de calcium. Il se décompose immédiatement en chlorure de calcium et en chaux, sous l'influence de l'alcool ou de l'eau pure.

L'oxychlorure de calcium anhydre existe assez souvent dans les résidus de la préparation de l'ammoniaque. C'est lui qui rend alcalin le chlorure de calcium qui a été calciné à l'air.

(*) FLUORURE DE CALCIUM. $CaFl$.

Equiv. = 487,50 ou 39.

Ce composé se trouve dans la nature : il porte en minéralogie le nom de *spath fluor*. Il entre pour quelques millièmes dans la composition des os, et surtout de l'émail des dents.

Sa forme dominante est celle du cube ; sa densité est égale à 3,1. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il devient phosphorescent. Certaines variétés de spath fluor, désignées sous le nom de *chlorophane*, émettent après la calcination une lumière verte.

Le fluorure de calcium entre en fusion à une température élevée, et cristallise par le refroidissement. Comme il est insoluble dans l'eau, on peut l'obtenir par double décomposition en précipitant un fluorure soluble par un sel de chaux. Le fluorure de calcium résiste à l'action des hydrates de potasse et de soude, mais il est décomposé facilement par voie sèche, sous l'influence des carbonates de potasse et de soude.

L'eau peut dissoudre une très-petite quantité de spath fluor : à la température de 15° cette solubilité est exprimée par $\frac{1}{26000}$ environ (M. Wilson).

Le fluorure de calcium sert à préparer l'acide fluorhydrique et les fluorures de silicium et de bore.

Pour obtenir, au moyen du spath fluor, de l'acide fluorhydrique qui ne contienne pas d'acide hydrofluosilicique, on calcine le spath fluor ordinaire avec du carbonate de potasse, et l'on reprend la masse par l'eau ; il se forme de l'hydrofluosilicate de potasse insoluble que l'on sépare facilement, et il reste dans

la liqueur du fluorure de potassium que l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique.

Le fluorure de calcium présente souvent de belles teintes violettes ou jaunes : aussi l'emploie-t-on pour faire des objets d'ornement, tels que des coupes, des vases, etc.

Le spath fluor est exploité en général comme fondant ; on l'emploie surtout dans le traitement des minerais de cuivre.

(*) PHOSPHURE DE CALCIUM.

On obtient ce composé en faisant passer de la vapeur de phosphore sur de la chaux portée au rouge.

Le phosphure de calcium est un corps brun, amorphe ; l'eau le décompose en produisant de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

(*) AZOTATE DE CHAUX. $CaO,AzO^5,4HO$.

Ce sel existe souvent en abondance dans les matériaux salpêtrés. Berzelius l'a trouvé en quantité notable dans les eaux des fontaines de Stockholm.

On peut l'obtenir facilement en dissolvant le carbonate de chaux dans l'acide azotique.

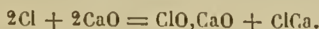
Il est très-soluble dans l'eau, déliquescent, soluble dans l'alcool. Il cristallise dans l'eau en longs prismes hexagonaux qui contiennent 4 équivalents d'eau ; il se décompose facilement par la chaleur et laisse un résidu de chaux anhydre.

L'acide azotique forme avec la chaux deux sels basiques, dont la composition n'a pas été déterminée.

(*) HYPOCHLORITE DE CHAUX. CaO, ClO.

Équiv. = 893,75 ou 71,50.

On donne le nom de *chlorure de chaux*, *chlorure décolorant*, à un mélange d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium qu'on prépare en traitant l'hydrate de chaux ou le lait de chaux par le chlore :



$$2Cl + 2CaO = ClO,CaO + ClCa.$$

Le chlorure de chaux est blanc, amorphe, pulvérulent, d'une odeur d'acide hypochloreux qui rappelle celle du chlore ; l'eau le dissout en grande quantité.

Il se transforme dans l'eau chaude en chlorure de calcium et en chlorate de chaux.



$$3(CaO,ClO) = 2CaCl + CaO,ClO^5.$$

Lorsqu'on le traite par les acides affaiblis, on en élimine

d'abord de l'acide hypochloreux ; mais, en présence d'un excès d'acide, l'acide hypochloreux réagit sur l'acide chlorhydrique qui provient de la décomposition du chlorure de calcium, et il se forme de l'eau et du chlore :



$$ClO + ClH = Cl^2 + HO.$$

Pour expliquer la production du chlore dans la réaction précédente, on peut admettre aussi que l'acide, que nous représenterons par A, élimine simplement l'acide hypochloreux, et que l'oxygène de ce dernier acide oxyde directement le calcium du chlorure de calcium mêlé à l'hypochlorite ; on a ainsi :



$$ClO,CaO + ClCa + 2A = 2(A,CaO) + 2Cl.$$

(*) Les chimistes qui n'admettent pas la présence de l'hypochlorite de chaux dans le chlorure de chaux, et qui regardent ce composé comme résultant de l'union directe du chlore avec la chaux en lui donnant pour formule Cl,CaO, expliquent la décomposition du chlorure de chaux par les acides de la manière suivante :



$$Cl,CaO + A = A,CaO + Cl.$$

Dans l'une ou l'autre hypothèse, tout le chlore absorbé par la chaux est dégagé à l'état de liberté par les acides ; on comprend alors que, dans un grand nombre d'applications, on remplace le chlore par le chlorure de chaux, qui contient sous un petit volume des quantités considérables de chlore, qu'il peut dégager entièrement par l'action des acides.

Le chlorure de chaux agit sur les substances organiques et les décompose : il détruit les matières colorantes ; toutefois son action sur ces matières s'exerce lentement lorsqu'il contient un excès de chaux. Ainsi l'on peut mêler ensemble de la teinture bleue de tournesol et du chlorure de chaux, sans observer aucun phénomène de décoloration ; mais l'intervention d'un acide, même très-faible, déplace l'acide hypochloreux et détermine aussitôt la décoloration du tournesol.

La dissolution aqueuse du chlorure de chaux présente la propriété curieuse de se décomposer, même à froid, par le contact du bi-oxyde de manganèse, des bi-oxydes de cuivre et de mercure et du sesqui-oxyde de fer ; elle produit un courant continu d'oxygène, qui ne s'arrête que lorsque tout le chlorure de chaux a été transformé en chlorure de calcium (M. Mitscherlich).

Préparation. — Pour préparer le chlorure de chaux, on fait passer un courant de chlore dans un lait de chaux, ou dans de la chaux éteinte. On a soin de maintenir constamment un excès de chaux, pour que l'hypochlorite ne se transforme pas en chlorate. La masse étendue d'eau, décantée ou filtrée, donne une dissolution concentrée de chlorure de chaux. Dans les laboratoires, l'opération peut se faire dans l'appareil de Woulf représenté *fig.* 103.

Dans le commerce, ce produit s'obtient en faisant arriver un courant de chlore dans de grandes chambres en maçonnerie, aux murailles desquelles on a fixé des tablettes horizontales, recouvertes de chaux éteinte, sur une épaisseur de 12 centimètres environ. La chaux se transforme en hypochlorite sans

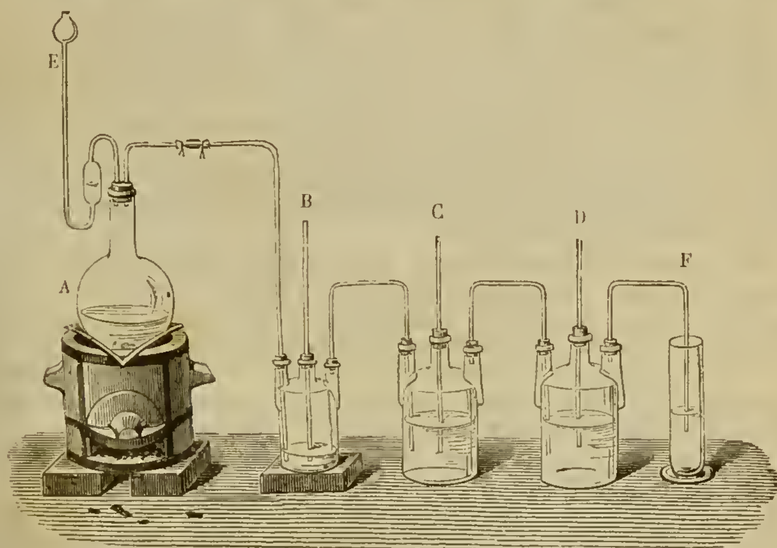


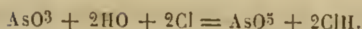
Fig. 103.

changer d'aspect. Le produit ainsi préparé est placé dans des tonneaux doublés intérieurement de papier fort, et garnis de plâtre au fond, puis livré au commerce.

Usages. — Le chlorure de chaux est employé en quantité considérable pour le blanchiment des toiles et de la pâte à papier : on s'en sert comme *rongeur* dans les fabriques de toiles peintes. Les miasmes qui se dégagent dans les salles d'hôpitaux, dans les amphithéâtres de dissection, etc., peuvent être détruits par le chlorure de chaux qu'on arrose d'une petite quantité de vinaigre ; ce corps doit toujours être employé en petite quantité, parce que le chlore en excès, venant à se répandre dans l'atmosphère, pourrait exercer une action fâcheuse sur la respiration.

(*) ESSAIS CHLOROMÉTRIQUES.

Le procédé qu'on suit généralement aujourd'hui pour titrer un chlorure décolorant est dû à Gay-Lussac. Il est fondé sur la propriété que présente l'acide arsénieux, en dissolution dans l'acide chlorhydrique faible, de se changer, sous l'influence du chlore et de l'eau, en acide arsénique, comme l'indique l'équation suivante :


$$AsO^3 + 2HO + 2Cl = AsO^5 + 2ClH.$$

En faisant réagir sur une quantité constante d'acide arsénieux différents échantillons de chlorure de chaux pris sous le même poids, le titre de ces chlorures sera d'autant plus élevé qu'il faudra moins en employer pour transformer en acide arsénique la même quantité d'acide arsénieux.

Si l'on ajoute de la teinture d'indigo à la dissolution de l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, cette matière colorante n'est pas détruite tant qu'il reste de l'acide arsénieux; mais, dès que cet acide est complétement transformé en acide arsénique, le chlore porte son action sur l'indigo et le détruit instantanément. On peut ainsi reconnaître le moment où l'oxydation de l'acide arsénieux est achevée.

Les essais chlorométriques sont rendus très-expéditifs par l'emploi d'une dissolution arsénieuse titrée, c'est-à-dire telle qu'un volume connu de cette dissolution exige une quantité connue de chlore pour être transformée en acide arsénique.

Cette dissolution s'obtient en traitant 4gr, 440 d'acide arsénieux pur par 200cc d'acide chlorhydrique étendu d'eau, de manière à lui faire occuper le volume de 1 litre.

S'il faut 2 litres de dissolution de chlorure de chaux pour peroxyder complétement 1 litre de la *liqueur arsénieuse normale*, c'est que ces deux litres de liqueur contiennent 1 litre de chlore ou 3gr,170 ; si une autre dissolution contenant du chlore libre ou du chlorure de chaux, peut sous le volume de 1/2 litre, peroxyder 1 litre de liqueur normale, c'est qu'un litre de cette dissolution contient un litre ou 3gr,170 de chlore.

On voit donc qu'en déterminant le volume d'une dissolution d'un chlorure décolorant, qui est nécessaire pour peroxyder un volume connu de liqueur arsénieuse normale, on pourra apprécier la quantité de chlore contenue dans ce chlorure. Le titre d'un chlorure de chaux représente donc le nombre de litres de gaz chloré dégagé par kilogramme.

Pour faire un essai chlorométrique on opère ainsi : On pèse 10 grammes du chlorure de chaux à essayer; on les broie à plusieurs reprises avec de l'eau, dans un mortier ; on décante la liqueur dans un ballon d'un litre, et l'on complète le volume d'un litre avec de l'eau.

On introduit avec une pipette 10cc de liqueur normale arsénieuse dans un vase à fond plat ; on colore ce liquide avec quelques gouttes de sulfate d'indigo, et l'on y verse, en agitant le vase, la liqueur chlorée au moyen d'une burette. On s'arrête quand la décoloration a lieu, et on lit la quantité de liqueur employée. Supposons qu'il en ait fallu 108 divisions ; on doit en conclure que, dans 108 divisions représentant 10cc,8, il y a 10cc de chlore. On connaîtra le volume de ce gaz contenu dans 1 litre, c'est-à-dire dans 1000 centimètres cubes de la dissolution faite avec les 10 grammes de chlorure de chaux, en établissant la proportion suivante :

$$10{,}8 : 10 :: 1000 : x;$$
$$x = 926.^{cc}.$$

Ces 926cc ou 92 centilitres 6 indiquent que le chlorure analysé marque 92,6 degrés chlorométriques. La quantité de chlore contenue dans 1 kilogramme du même chlorure de chaux est 100 fois plus considérable, puisque 10gr × 100 = 1 kilogramme. Elle est donc égale à 9260 centilitres ou à 92 litres 6, qui correspondent à 293gr, 542.

(92,6 × 3 gr., 17 = 293 gr., 542).

En résumé, pour avoir le titre du chlorure analysé, on divise par 10 le nombre de centimètres cubes employé, et l'on multiplie le résultat par 100.

SULFATE DE CHAUX. CaO,SO^3.

Equiv. = 850 ou 68.

Le sulfate de chaux est connu à l'état anhydre et à l'état hydraté.

Le sulfate de chaux anhydre porte le nom de *karsténite* ou *anhydrite*. Il existe surtout dans les terrains intermédiaires : il est rarement cristallisé avec régularité; cependant en clivant ses cristaux, on arrive au prisme rectangulaire droit. Ce corps est plus brillant que le marbre, plus dur que le sulfate de chaux hydraté. Sa densité est 2,964. Il est presque sans usage ; toutefois on cite une variété silicifère bleue, qui est employée en Italie pour faire des chambranles de cheminée.

SULFATE DE CHAUX HYDRATÉ. — PLATRE. $CaO,SO^3,2HO$.

Equiv. = 1075,00 ou 86,00

Le gypse ou pierre à plâtre se présente, soit en couches contemporaines puissantes, dans les terrains tertiaires (bassin de Paris), ou dans la formation des marnes irisées (Meuse, Aveyron), soit en amas postérieurs dans les différents terrains secondaires (Alpes, Pyrénées) ; ces amas, constamment en relation avec des roches ignées, sont aussi fréquemment associés avec des dolomies, du sel gemme, du bitume et du soufre.

Certaines eaux naturelles contiennent du sulfate de chaux, on les nomme *eaux séléniteuses* ; telles sont les eaux des puits de Paris.

Le sulfate de chaux hydraté cristallise en grandes tables transparentes, qui se clivent facilement, et présentent la forme de prismes droits à base rhomboïdale, dont les angles sont de 113° et de 67° ; ces cristaux sont ordinairement groupés en fer de lance.

Lorsque les cristaux de sulfate de chaux sont opaques, on lui donne le nom d'*albâtre gypseux*. Il ne faut pas confondre ce sulfate de chaux avec l'albâtre calcaire, qui est du carbonate de chaux.

Le sulfate de chaux est insipide ou d'une saveur légèrement amère : il est incolore, sa densité est égale à 2,31.

Ce sel est peu soluble dans l'eau ; à 100°, 1000 parties d'eau dissolvent 3 parties de plâtre. Le gypse présente son maximum de solubilité à 35°. Il entre plus facilement en dissolution dans l'acide sulfurique concentré, et forme avec cet acide un bisulfate $2SO^3,CaO,HO$, qui est décomposable par l'eau. Il est complétement insoluble dans l'eau alcoolisée.

Le sulfate de chaux hydraté contient 20,9 pour 100 d'eau ou 2 équivalents; il se déshydrate entièrement à une température inférieure à 200°, surtout dans un courant de gaz. Le sulfate anhydre est indécomposable par la chaleur.

Le sulfate de chaux hydraté présente la dureté de la pierre ; après sa déshydratation, il devient pulvérulent et farineux. Lorsqu'on met le sulfate de chaux ainsi déshydraté en contact avec l'eau, il s'hydrate de nouveau, se combine avec les 2 équivalents d'eau que la chaleur lui avait fait perdre, et reprend sa dureté première.

Cette propriété permet d'employer le sulfate de chaux dans les constructions : lorsqu'on *cuit* le plâtre, on le déshydrate ; quand on le *gâche*, on lui restitue précisément la quantité d'eau qui doit lui rendre sa dureté.

Lorsque le sulfate de chaux se dépose d'une dissolution à la température de 120°, comme cela arrive quelquefois dans des



Fig. 104.

chaudières à vapeur alimentées par des eaux séléniteuses, ses cristaux ont pour formule : $(CaO,SO^3)^2,HO$.

La cuisson du plâtre s'opère dans des fours dont la voûte est faite avec la pierre à plâtre elle-même. La température du four ne doit pas être très-élevée, car une chaleur de 100 à 150° est

suffisante pour déshydrater le sulfate de chaux; après la cuisson, on réduit le plâtre en poudre au moyen de meules. Nous représentons dans la figure 104 le four qui est employé pour la cuisson du plâtre.

Une calcination opérée à une température trop élevée fait éprouver au plâtre une sorte de fritte, et l'empêche de s'hydrater facilement.

Le plâtre, une fois calciné, doit être conservé à l'abri de l'humidité de l'air; sinon il s'hydrate peu à peu, *s'évente*, et perd alors une partie de ses qualités.

Un plâtre bien préparé doit dégager de la chaleur lorsqu'on le mélange avec l'eau. Souvent même on juge de la qualité d'un plâtre d'après l'élévation de température qu'il produit en s'hydratant. Le plâtre dégage quelquefois de l'hydrogène sulfuré quand on le gâche; cela tient à la présence d'une certaine quantité de sulfure de calcium produit par l'action du charbon ou des gaz carburés sur le sulfate de chaux : ce sulfure dégage des traces d'acide sulfhydrique sous l'influence de l'eau et de l'acide carbonique.

Le plâtre, en se solidifiant, augmente de volume : cette propriété le rend éminemment propre au moulage, car, en se dilatant, il prend l'empreinte des traits les plus fins.

Le plâtre le plus estimé est celui que l'on trouve dans les environs de Paris; on a souvent attribué les bonnes qualités de ce plâtre à la présence d'une petite quantité de carbonate de chaux contenu dans la pierre à plâtre, qui produirait une certaine quantité de chaux. Cependant il est impossible que le carbonate de chaux contenu dans la pierre à plâtre se transforme en chaux pendant la cuisson ; car le plâtre n'est jamais cuit à une température assez élevée pour que le carbonate de chaux soit décomposé (Gay-Lussac).

La dureté d'un plâtre dépend tout à fait de celle du sulfate de chaux hydraté qui l'a produit. Cette dureté se trouve être, après le gâchage, ce qu'elle était avant la cuisson, c'est-à-dire dans la pierre à plâtre même.

Le sulfate de chaux se transforme en sulfure de calcium sous l'influence des matières organiques en décomposition. Ce sulfure, se décomposant ensuite par l'action de l'acide carbonique, donne naissance à un dégagement d'acide sulfhydrique. On peut expliquer ainsi la présence de l'acide sulfhydrique dans certaines eaux qui contenaient originairement du sulfate de chaux (eaux d'Enghien).

Une décomposition semblable peut s'opérer dans le sol de certaines grandes villes, quand il s'y trouve, comme dans le sol de Paris, une grande quantité de sulfate de chaux. Ce sulfate de chaux, se transformant en sulfure, peut devenir, au bout d'un certain temps, une cause d'insalubrité. Aussi faut-il tâcher d'aérer le sol des grandes villes, afin de transformer en sulfates les sulfures qui s'y trouvent, et qui peuvent, à certaines époques, donner lieu à des dégagements d'acide sulfhydrique (M. Chevreul).

Usages. — Le plâtre est employé dans les constructions comme mortier pour lier les matériaux, pour faire des enduits, etc. Il présente l'avantage de se solidifier en quelques minutes.

On donne le nom de *stuc* à du plâtre qu'on a gâché avec une eau tenant de la gélatine, et quelquefois de la gomme en dissolution.

Le stuc se laisse polir facilement, et présente quelquefois l'apparence du marbre. On lui donne des teintes très-variées ; souvent même on introduit dans le stuc, avant sa solidification, des fragments de marbre qui se polissent ensuite avec le stuc lui-même.

Le stuc ne résiste pas à l'humidité, mais peut être employé dans l'intérieur des édifices.

Le *stuc à la chaux* est un mélange de chaux et de marbre pulvérisé : ainsi, au point de vue chimique, il ne présente pas d'analogie avec le stuc à base de plâtre.

Le *plâtre aluné* se prépare en faisant cuire la pierre à plâtre, la plongeant dans une dissolution d'alun et la calcinant de nouveau. Ce corps présente, comme le plâtre, la propriété de se solidifier assez rapidement lorsqu'on le gâche avec l'eau ; mais, en se solidifiant, il prend plus de dureté que le plâtre, et produit une masse qui possède à la fois la dureté et la demi-transparence du marbre ; le plâtre aluné paraît résister mieux que le plâtre ordinaire à l'influence de l'humidité.

On peut donner au plâtre une grande dureté en le soumettant à l'action d'une dissolution de silicate de potasse qui produit à la surface du plâtre une couche de silicate de chaux (M. Kuhlmann).

Le plâtre est quelquefois employé dans l'agriculture, pour amender les terres destinées à être converties en prairies artificielles. Il facilite aussi le développement de certaines plantes, et particulièrement des légumineuses.

CARBONATE DE CHAUX. CaO,CO^2.

Équiv. = 625 ou 50

Le carbonate de chaux est un des sels les plus importants par ses nombreuses applications et son abondance dans la nature.

Il se présente sous différents états et porte les noms de *spath d'Islande*, *arragonite*, *calcaire grossier*, *pierre à chaux*, *pierre à bâtir*, *moellons*, *marbre*, *craie*, *albâtre*, *pierre lithographique*, etc.

Les calcaires constituent un grand nombre de variétés, fibreuses, saccharoïdes, compactes, oolithiques ou terreuses.

Les variétés fibreuses, formées par la voie humide, sont stalactiformes et constituent l'albâtre calcaire ou albâtre antique : l'albâtre gypseux est du sulfate de chaux anhydre.

Les calcaires compactes des terrains jurassiques et de transi-

tion qui sont homogènes ou pénétrés de coquilles spathiques, et souvent colorés par de l'oxyde de fer ou du bitume, fournissent les pierres lithographiques, les marbres d'ornement, etc.

Lorsque les calcaires sont argileux, ils constituent les pierres à chaux hydrauliques et à ciment romain.

Les calcaires oolithiques sont très-abondants dans les formations jurassiques.

Les calcaires terreux appartiennent principalement aux terrains crétacés et tertiaires, et comprennent le calcaire grossier (bassin de Paris) qui fournit d'excellents matériaux de construction, la craie (Meudon), et les marnes si fréquemment employées pour l'amendement des terres.

Le carbonate de chaux affecte des formes très-variables qui peuvent être toutes ramenées à deux principales, qui sont la forme du spath calcaire (rhomboèdre oblique) et celle de l'arragonite (prisme droit à base carrée). Ces deux formes sont incompatibles. Ainsi le carbonate de chaux est un corps *dimorphe.*

Propriétés. — Le carbonate de chaux pur est blanc, mais il suffit de quelques traces de matières étrangères pour le colorer : la coloration des marbres est généralement attribuée à des oxydes métalliques ou à des matières organiques.

La dureté du carbonate de chaux varie beaucoup avec les différentes variétés de ce sel. Ainsi tout le monde sait que le marbre est plus dur que la pierre à chaux, et que la dureté de la pierre à chaux est plus grande que celle de la craie. Cette propriété dépend probablement du mode de formation géologique du carbonate de chaux.

Le carbonate de chaux se décompose, au rouge vif, en acide carbonique et en chaux. C'est sur cette propriété qu'est fondée la fabrication de la chaux. Toutefois cette décomposition cesse d'avoir lieu, lorsque le carbonate de chaux est calciné dans un vase hermétiquement fermé.

Si l'on calcine de la craie dans un canon de fusil scellé à ses deux extrémités, le carbonate de chaux au lieu de se décomposer, entre en fusion, et présente, après un refroidissement lent, toutes les propriétés du marbre (Hall).

On a cherché, il y a quelques années, à produire artificiellement du marbre, par la fusion du carbonate de chaux amorphe. On a établi à Paris une usine où l'on a fabriqué des marbres incolores ou diversement colorés, en fondant de la craie pure ou mêlée à des oxydes métalliques. Cette entreprise n'a pas eu de suite ; mais le problème de la fabrication du marbre n'en est pas moins résolu.

L'expérience de Hall a permis du reste d'expliquer la présence du carbonate de chaux cristallisé dans les terrains d'origine ignée.

Le carbonate de chaux est insoluble dans l'eau : aussi peut-on facilement le produire par double décomposition, en traitant

un carbonate soluble par un sel de chaux. Lorsque cette double décomposition se fait à la température ordinaire, on obtient un précipité cristallin qui, examiné au microscope, présente de petits cristaux ayant la forme du spath d'Islande. Si la décomposition est faite à chaud, les cristaux qui se produisent appartiennent au système cristallin de l'arragonite.

L'acide carbonique peut facilement dissoudre le carbonate de chaux, en produisant un bicarbonate de chaux soluble dans l'eau.

Cette propriété rend compte de plusieurs phénomènes naturels : toutes les fois qu'une eau tenant de l'acide carbonique en dissolution passe sur des dépôts calcaires, elle dissout du carbonate de chaux en le transformant en bicarbonate de chaux $2CO^2,CaO$. Comme le bicarbonate de chaux est peu stable et qu'il perd facilement la moitié de son acide carbonique, ce sel peut, dans un grand nombre de circonstances, former des dépôts de carbonate de chaux insoluble.

Le carbonate de chaux neutre provenant de la décomposition du bicarbonate de chaux produit :

1° Les dépôts calcaires qui obstruent souvent les tuyaux de conduite des eaux, principalement à l'endroit des soudures (1).

2° Les incrustations calcaires qui se déposent sur les parois des chaudières des machines à vapeur.

3° Les dépôts cristallins que l'on nomme *stalactites* et *stalagmites* : lorsqu'une eau tenant en dissolution de l'acide carbonique passe sur des roches calcaires, elle dissout, comme nous l'avons dit, du carbonate de chaux. En filtrant à travers les fentes des rochers qui forment certaines grottes naturelles, elle se divise en gouttes qui s'évaporent, et laissent déposer du carbonate neutre de chaux. Quand ces concrétions se forment à la voûte des grottes, on leur donne le nom de *stalactites* ; si elles se produisent sur le sol où l'eau tombe, on les nomme *stalagmites*. Lorsque les stalagmites sont zonées de jaune et de rouge, elles forment *l'albâtre oriental*, qui peut souvent prendre un beau poli.

4° Les incrustations calcaires sont aussi produites par le carbonate de chaux; lorsqu'on expose divers objets, tels que des fruits, des nids d'oiseaux, des moules de diverses natures, etc., à l'action de certaines eaux minérales qui tiennent du bicarbonate de chaux en dissolution, ces objets se recouvrent d'incrustations calcaires que l'on nomme souvent *pétrifications*. Parmi les sources incrustantes les plus célèbres sont celles de Carlsbad, qui produisent un dépôt calcaire, zoné, d'une grande finesse, et qui sert à faire des objets d'ornement ; on cite égale-

(1) Les expériences de Davy sur la préservation du cuivre dans l'eau de mer nous montrent clairement, que ce sont surtout les actions électriques qui se produisent dans les tuyaux soit à cause des soudures, soit à cause de l'hétérogénéité du métal qui déterminent ce dépôt calcaire. Aussi a-t-on employé avec succès des tuyaux recouverts intérieurement d'un enduit imperméable et mauvais conducteur, pour conduire les eaux calcaires.

ment les eaux de San-Filipo en Toscane, de Saint-Allyre en Auvergne.

5° Les tufs calcaires qui sont très-abondants dans certains pays, et que l'on emploie comme pierres à bâtir, ont aussi la même origine. Plusieurs villes d'Italie ont été construites avec des tufs calcaires, criblés de petites cavités et provenant évidemment de dépôts calcaires formés par la décomposition du bicarbonate de chaux.

Nous examinerons maintenant les principales variétés de carbonate de chaux.

Spath d'Islande.

Le spath d'Islande est caractérisé par un clivage triple qui conduit à un rhomboèdre oblique dont l'angle est de 105° 5′.

Le spath d'Islande pur est blanc, transparent; il s'électrise par le frottement, et prend ainsi l'électricité résineuse, il présente le phénomène de la double réfraction; sa densité est 2,7.

Arragonite.

Ce corps, qui a exactement la même composition que le spath d'Islande, cristallise dans un système différent; les cristaux d'arragonite sont des prismes rectangulaires de 116° 10′.

L'arragonite est souvent d'un blanc laiteux; elle présente des teintes jaunâtres ou bleues, qui sont dues à la présence d'oxydes métalliques. Sa densité est 2,94.

L'arragonite chauffée à une température peu élevée se délite, et se transforme en une multitude de petits cristaux qui présentent la forme du spath d'Islande.

Une partie des concrétions calcaires formées par les eaux de Carlsbad est à l'état d'arragonite; pour expliquer ce fait, on peut admettre que lorsque des eaux tenant en dissolution du bicarbonate de chaux sont maintenues à une température élevée, le carbonate de chaux qu'elles laissent déposer présente la forme de l'arragonite; mais lorsque ces eaux se refroidissent en arrivant à la surface de la terre, elles donnent naissance à des cristaux ayant la forme du spath d'Islande (M. G. Rose).

Marbres.

Les marbres appartiennent à deux variétés de calcaires : la variété saccharoïde et la variété compacte.

La chaux carbonatée saccharoïde est formée de petits cristaux blancs et brillants comme ceux du sucre. Elle est rarement colorée; elle présente quelquefois le passage à la texture lamelleuse, comme dans le marbre de Paros. Cette variété de calcaire fournit les marbres statuaires; celui de Carrare, dont le grain est très-fin, est le plus estimé. Elle donne aussi des marbres d'or-

9.

nement, parmi lesquels nous citerons principalement le *bleu turquin*, qui est légèrement coloré par des traces de bitume; le *marbre jaune antique*, coloré en jaune par l'hydrate de peroxyde de fer; le *marbre cipolin*, marqué de larges bandes ondulées blanches et vertes, résultant de l'association du calcaire saccharoïde blanc et du schiste talqueux verdâtre.

Les calcaires compactes sont très-nombreux et forment en général des marbres d'ornement. On distingue dans cette variété :

1° Le *noir antique*, qui est un marbre uniformément noir; 2° le *petit granite*, qui est noirâtre, avec des teintes claires; 3° le *marbre Sainte-Anne*, qui présente des veines blanches sur un fond noir, ou d'un gris très-foncé; 5° le *petit antique*, offrant un mélange de taches blanches et noires, exploité principalement en Belgique; 5° le *marbre portor*, qui est noir, veiné de jaune, exploité dans les environs de Gênes; 6° le *marbre griotte*, dont le fond brun est parsemé de taches rouges; 7° le *marbre de Sarancolin*, exploité dans les Pyrénées; 8° le *marbre du Languedoc* ou marbre incarnat; 9° le *marbre de Florence* ou *ruiniforme*, qui est un calcaire compacte argileux, d'un gris jaunâtre, etc.

(*) CARBONATE DE CHAUX HYDRATÉ. $CO^2,CaO,5HO$.

On obtient le carbonate de chaux hydraté en abandonnant à l'air, à une température voisine de zéro, une dissolution de chaux et de sucre dans l'eau (sucrate de chaux). La chaux s'unit à l'acide carbonique de l'air, et forme du carbonate de chaux qui se dépose en cristaux rhomboédriques, incolores, d'une densité égale à 1,78, contenant 47 pour 100 d'eau ou 5 équivalents.

Une température de 30 à 40° décompose ce sel en eau et en carbonate de chaux ordinaire (Pelouze).

(*) CARBONATE DOUBLE DE CHAUX ET DE SOUDE. — GAY-LUSSITE.

$$(CO^2,CaO), (CO^2,NaO),5HO.$$

Ce sel a été trouvé à Mérida, en Amérique, par M. Boussingault. Il n'est pas décomposé par l'eau tant qu'on ne lui a pas enlevé par la chaleur son eau de cristallisation; mais, lorsqu'il a été légèrement calciné, il se dédouble, par l'action de l'eau, en carbonate de soude qui se dissout, et en carbonate de chaux insoluble.

M. Berthier a obtenu artificiellement la gay-lussite anhydre en fondant ensemble les deux sels qui la composent.

(*) PHOSPHATES DE CHAUX.

L'acide phosphorique se combine en plusieurs proportions avec la chaux, et donne naissance aux sels suivants :

PHOSPHATE DE CHAUX BASIQUE. $(CaO)^3,PhO^5$.

(PHOSPHATE DE CHAUX DES OS.)

Équiv. = 1937,50 ou 155.

Ce phosphate est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans la plupart des acides, d'un aspect gélatineux ; on l'obtient en versant du chlorure de calcium dans le phosphate de soude qui a pour formule : $PhO^5,3NaO$; on prépare aussi ce sel en ajoutant de l'ammoniaque dans un phosphate alcalin, et en versant dans le mélange du chlorure de calcium.

La partie non organique des os contient plus de 80 pour 100 de ce phosphate de chaux; on peut le retirer des os calcinés en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique et précipitant la dissolution par un excès d'ammoniaque.

On trouve dans la nature une combinaison de ce sel avec le chlorure ou le fluorure de calcium ; on lui donne le nom d'*apatite*.

PHOSPHATE DE CHAUX NEUTRE. $(CaO)^2,HO,PhO^5,3HO$.

On obtient le phosphate de chaux neutre en versant goutte à goutte une dissolution de phosphate de soude ordinaire, $PhO^5,2NaO,HO$ dans une dissolution de chlorure de calcium.

Ce sel est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau; il se dissout facilement dans les acides, même dans l'eau contenant de l'acide carbonique. Il existe en dissolution dans plusieurs eaux minérales.

PHOSPHATE ACIDE DE CHAUX. $CaO(HO)^2,PhO^5$.

Equiv. = 1462,50 ou 117.

Ce phosphate est très-soluble dans l'eau ; il cristallise en lames nacrées déliquescentes ; on l'obtient ordinairement en traitant le phosphate de chaux des os par l'acide sulfurique; il se produit du sulfate de chaux qui se précipite, et la liqueur, concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, abandonne des cristaux de phosphate acide de chaux.

Ce sel donne du phosphore lorsqu'on le calcine avec du charbon. Le phosphate acide de chaux présente la propriété curieuse de devenir insoluble dans l'eau après avoir éprouvé la fusion ignée.

MAGNÉSIUM. Mg.

Equiv. = 150 ou 12.

M. Bussy a isolé le magnésium en suivant un procédé semblable à celui qu'avait employé M. Wœhler pour obtenir l'aluminium et le glucinium. Ce procédé consiste à chauffer dans un creuset de platine dont le couvercle est maintenu avec un fil de fer, un mélange de chlorure de magnésium anhydre et de potassium. La réaction est vive; il se forme du chlorure de potassium, et le magnésium est mis en liberté. On reprend la masse par l'eau, qui dissout le chlorure de potassium et laisse le magnésium.

Plus récemment, M. Bunsen a préparé le magnésium en décomposant par un courant électrique le chlorure de magnésium fondu.

MM. Deville et Caron ont rendu pratique le procédé de M. Bussy, en substituant le sodium au potassium et ajoutant du sel marin et du spath fluor qui servent de fondant. On verse dans un creuset porté au rouge vif un mélange de :

Chlorure de magnésium anhydre....	6	parties.
Sodium en morceaux......................	1	—
Chlorure de sodium......................	1	—
Fluorure de calcium.....................	1	—

Il se produit une vive réaction; lorsqu'elle est terminée et la masse fondue, on retire du feu et on l'agite pendant la durée du refroidissement avec une tige de fer, de manière à rassembler en un seul culot le métal qui vient à la surface.

Le magnésium est d'un blanc pur; il possède un éclat métallique qui rappelle celui de l'argent : il est malléable, fusible à la température rouge et volatil comme le zinc.

Sa densité est 1,75.

Il ne commence à décomposer l'eau qu'à la température de 30°.

Il s'oxyde lentement sous l'influence de l'air humide, brûle avec vivacité lorsqu'on le chauffe dans l'oxygène et se convertit en oxyde de magnésium (magnésie). Le magnésium brûle aussi dans un courant de chlore et dans la vapeur de soufre; les acides, même étendus, le dissolvent et dégagent de l'hydrogène.

Usages. — L'éclat de la flamme du magnésium a fait proposer son emploi pour l'éclairage. Un fil de magnésium de $0^{mm},297$ de diamètre, en état de combustion, possède un pouvoir éclairant égal à celui de 74 bougies d'acide stéarique de 10 au kilogramme. Dans l'oxygène, cette lumière est plus vive encore. M. Bunsen a constaté que $0^{gr},1$ de magnésium brûlant dans l'oxygène, produit un éclat égal à celui de 110 bougies.

M. Schmidt a même eu la pensée de se servir du magnésium pour la construction d'une *lampe au magnésium* constituée par

un fil de ce métal roulé sur des bobines et qui est déroulé par un mouvement d'horlogerie pour en faire monter régulièrement l'extrémité qu'on brûle dans une lampe spéciale. On a proposé l'emploi de cette lampe pour des éclairages très-intenses, tels que des feux de nuit, l'éclairage des phares, celui des lampes de plongeur, les signaux en mer, etc. Non-seulement la force de l'éclat optique de la flamme du magnésium peut rendre cette lampe utile, mais aussi l'action chimique ou photochimique qu'elle possède peut lui donner de l'importance. D'après M. Bunsen, l'action photochimique du soleil n'est que 36,6 fois plus considérable que celle de la flamme du magnésium. On pourra donc l'employer avec avantage pour photographier pendant la nuit, ou pour opérer sur des constructions souterraines intéressantes mais peu éclairées, etc.

Les applications industrielles de la lumière du magnésium se multiplieraient sans doute rapidement, si l'on arrivait à obtenir le métal d'une manière plus économique.

MAGNÉSIE, MgO.

Equiv. = 250 ou 20.

Le magnésium ne se combine qu'en une seule proportion avec l'oxygène, pour former un oxyde qui a pour formule MgO, et que l'on nomme *magnésie*.

On prépare cette base, à l'état d'hydrate, en précipitant un sel de magnésie par de la potasse en excès. En calcinant cet hydrate, on obtient la magnésie anhydre, qu'on peut préparer directement en décomposant par la chaleur le carbonate ou l'azotate de magnésie; on reconnaît que la magnésie est caustique lorsqu'elle se dissout sans effervescence dans les acides.

La magnésie est pulvérulente, blanche, insipide, inodore, d'une densité égale à 2,3. L'eau à la température ordinaire dissout $\frac{1}{5142}$ de magnésie, et $\frac{1}{36000}$ à la température de 100°. La magnésie est donc, comme la chaux, moins soluble à chaud qu'à froid. Elle sature bien les acides, possède une réaction faiblement alcaline, et verdit le sirop de violettes. Lorsqu'on la met en contact avec l'eau, elle s'hydrate très-lentement ; si on l'expose à l'air, elle absorbe à la fois l'acide carbonique et l'humidité. Son hydrate est représenté par la formule MgO,HO.

La magnésie est absolument fixe et infusible au feu de forge, on peut cependant la fondre et même la volatiliser en réunissant l'action d'une forte lentille et celle d'une pile de 185 éléments de Bunsen (M. Despretz).

Les sels de magnésie ont une saveur amère ; cette propriété fait donner quelquefois à la magnésie le nom de *terre amère*.

Lorsqu'on précipite un sel de magnésie par la potasse, on obtient de la magnésie hydratée ; ce même hydrate se trouve dans la nature cristallisé en paillettes blanches, et porte le nom de *brucite*. La brucite exposée à l'air ne se carbonate pas, et se dis-

tingue sous ce rapport de l'hydrate de magnésie artificiel.
On peut obtenir de la magnésie cristallisée en décomposant par la chaux le borate de magnésie porté à la température d'un four à porcelaine. Cette méthode, qui est une sorte de *précipitation par voie sèche*, permet d'obtenir à l'état cristallisé les protoxydes de nickel, de cobalt, de manganèse, etc. (Ebelmen).

Usages de la magnésie. — La magnésie est employée en médecine pour saturer les acides qui se développent dans l'estomac pendant les mauvaises digestions ; elle sert aussi dans les cas d'empoisonnement par les acides et même par l'acide arsénieux. La magnésie se combine directement avec l'acide arsénieux, elle forme ainsi un composé insoluble ; elle ne doit pas être remplacée, comme contre-poison de l'acide arsénieux, par le carbonate de magnésie qui est sans action sur cet acide (M. Bussy).

CARACTÈRES DES SELS DE MAGNÉSIE

Potasse. — Précipité blanc d'hydrate de magnésie, insoluble dans un excès d'alcali ; la présence des substances organiques s'oppose quelquefois à cette précipitation.

Ammoniaque. — Précipité blanc qui disparaît complétement dans un excès de sel ammoniacal.

Les sels de magnésie ont une grande tendance à s'unir aux sels ammoniacaux pour former des sels doubles indécomposables par l'ammoniaque. Aussi, dans les sels neutres, la moitié seulement de la magnésie est précipitée par l'ammoniaque ; l'acide du sel de magnésie décomposé forme un sel ammoniacal qui se combine avec le sel non encore décomposé ; il se produit un sel double sur lequel l'ammoniaque n'a plus d'action. Ce sel prend naissance immédiatement dans une dissolution acide d'un sel de magnésie ; aussi l'ammoniaque ne donne aucun précipité dans une telle dissolution.

Carbonate de potasse. — Précipité blanc de carbonate de magnésie basique ; ce précipité est soluble dans un excès de sel ammoniacal ; si la dissolution du sel de magnésie est acide, le précipité ne se forme que par l'ébullition.

Bicarbonate de potasse. — Pas de précipité à froid : la dissolution se trouble par la chaleur.

Carbonate d'ammoniaque. — Pas de précipité.

Acide sulfurique, acide hydrofluosilicique, acide perchlorique, sulfures, cyanoferrure de potassium. — Pas de précipité.

Phosphate de soude ammoniacal. — Précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien insoluble dans l'eau et dans un excès de sel ammoniacal.

Acide oxalique. — Pas de précipité.

Les sels de magnésie ont une saveur amère. Chauffés au chalumeau avec de l'azotate de cobalt, ils prennent une teinte rouge pâle.

(*) CHLORURE DE MAGNÉSIUM. MgCl.

Equiv. = 593,20 ou 47,45

On prépare le chlorure de magnésium par voie humide, en dissolvant la magnésie ou le carbonate de magnésie dans l'acide chlorhydrique : cette dissolution laisse déposer par la concentration des aiguilles incolores et déliquescentes de chlorure de magnésium hydraté dont la formule est MgCl + 5HO. Ce sel se décompose à une température peu élevée, donne naissance à un dépôt de magnésie et à un dégagement d'acide chlorhydrique ; toutefois, pour que cette décomposition soit complète, on doit chauffer à plusieurs reprises le résidu avec de l'eau.

Pour obtenir du chlorure de magnésium anhydre, il faut ajouter à la dissolution de chlorure de magnésium dans l'eau, un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque : on forme ainsi une combinaison de chlorure de magnésium et de chlorhydrate d'ammoniaque. Ce sel double n'est pas décomposé par l'évaporation ; lorsqu'on le calcine au rouge dans un creuset, il laisse pour résidu du chlorure de magnésium anhydre qui se présente sous la forme de belles lamelles blanches et micacées semblables au blanc de baleine.

On peut aussi préparer le chlorure de magnésium anhydre en décomposant, sous l'influence de la chaleur, la magnésie par le chlore, ou en chauffant au rouge un mélange intime de 1 partie de magnésie et 2 parties de chlorhydrate d'ammoniaque.

L'alcool dissout la moitié de son poids de chlorure de magnésium anhydre.

Le chlorure de magnésium existe en quantité très-considérable dans les eaux mères des marais salants, dont on a retiré le sulfate de soude, par le procédé de M. Balard. On a proposé d'utiliser ces eaux mères en les évaporant à sec et en les calcinant pour en retirer l'acide chlorhydrique. Ce procédé pourrait être utile dans certaines localités où l'acide chlorhydrique est rare. (Pelouze).

SULFATE DE MAGNÉSIE. MgO,SO^3.

Equiv. = 750 ou 60.

Le sulfate de magnésie est blanc, d'une saveur amère et salée, soluble dans l'eau ; 100 parties d'eau en dissolvent 32,76 à 14°,5 et 72 parties à 97°.

Le sulfate de magnésie prend différentes quantités d'eau de cristallisation ; en faisant varier la température à laquelle il cristallise, ou en chauffant légèrement des cristaux de ce sel obtenus à froid, on peut produire des hydrates qui contiennent 1, 2, 5, 6, 7 et 12 équivalents d'eau de cristallisation : le sulfate

de magnésie qui cristallise à 15° contient ordinairement 7 équivalents d'eau ; ces cristaux sont des prismes rectangulaires à quatre pans ; le sel qui se dépose entre 25 et 30° appartient à un autre système cristallin, et contient 6 équivalents d'eau : le sulfate de magnésie à 6 équivalents l'eau peut aussi être obtenu en chauffant légèrement le sulfate ordinaire.

Lorsqu'on soumet le sulfate de magnésie à l'action de la chaleur, il subit successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée, et se décompose ensuite à une température élevée : quand on le calcine avec du charbon, il laisse un résidu de magnésie qui ne contient pas de sulfure. Il s'effleurit lorsqu'on l'abandonne à l'air.

Le sulfate de magnésie est décomposé par le sel marin, en présence de l'eau et sous l'influence d'une basse température, en sulfate de soude et en chlorure de magnésium. Il existe en dissolution dans les eaux de certaines sources, à Epsom en Angleterre, à Sedlitz en Bohême, etc. ; on le nomme souvent *sel d'Epsom*, *sel de Sedlitz*.

On explique sa formation naturelle en admettant que certaines eaux, en passant sur du sulfate de chaux, dissolvent une certaine quantité de ce sel qui agit ensuite sur le carbonate de magnésie contenu dans la *dolomie* (carbonate de chaux et de magnésie), et produit du sulfate de magnésie et du carbonate de chaux :



$$SO^3,CaO + CO^2,MgO = SO^3,MgO + CO^2,CaO.$$

Cette explication peut être vérifiée par une expérience directe : une eau saturée de sulfate de chaux, que l'on fait passer plusieurs fois sur une couche de calcaire magnésien pulvérisé, se charge de sulfate de magnésie et il se dépose du carbonate de chaux. Mais une réaction inverse a lieu, quand on chauffe du carbonate de chaux avec une dissolution de sulfate de magnésie, dans un tube scellé aux deux bouts, à une température de 200° ; il se produit du sulfate de chaux et du carbonate de magnésie. Certains dépôts naturels de carbonate de magnésie ont pu être formés dans des circonstances analogues.

Le sulfate de magnésie peut être obtenu en grand, en traitant la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie) par l'acide sulfurique ; il se forme du sulfate de chaux presque insoluble et du sulfate de magnésie soluble : ce dernier sel est purifié ensuite par cristallisation.

On peut encore préparer le sulfate de magnésie en grillant des schistes magnésiens et pyriteux. On porte la masse à une température assez élevée pour décomposer les sulfates de fer et de cuivre qui se forment pendant le grillage, et les transformer en oxydes insolubles : en reprenant le résidu par l'eau, on dissout le sulfate de magnésie.

Le sulfate de magnésie est employé en médecine comme sel purgatif, à la dose de 30 à 50 grammes. Il sert aussi à la préparation de la magnésie blanche.

(*) CARBONATE DE MAGNÉSIE NEUTRE. MgO,CO^2.

Equiv. = 525 ou 42.

On trouve ce sel dans la nature à l'état amorphe, et quelquefois cristallisé en rhomboèdres. Il est, dans ce dernier cas, toujours anhydre.

Lorsqu'on abandonne dans un vase fermé une dissolution de magnésie dans l'acide carbonique, l'excès de cet acide se dégage lentement, et il se dépose de beaux prismes hexaèdres, transparents, qui ont pour composition : $CO^2,MgO,3HO$. Ces cristaux sont inaltérables à l'air et résistent à l'action de l'eau bouillante.

Si la dissolution de bicarbonate de magnésie se décompose spontanément à une température très-basse, les cristaux qui se déposent ont pour formule : $CO^2,MgO,5HO$. Ils sont beaucoup plus altérables que les précédents ; ils s'effleurissent à l'air, et commencent à perdre de l'acide carbonique à 70°. L'eau bouillante les transforme rapidement en une poudre grenue $4CO^2,5(MgO,HO)$, qui, en perdant de nouveau de l'acide carbonique, par l'action prolongée de l'eau et de la chaleur, devient $3CO^2,4(MgO,HO)$.

Lorsque enfin on évapore à chaud, dans un courant continu d'acide carbonique, la dissolution de bicarbonate de magnésie, elle laisse déposer des cristaux de carbonate neutre et anhydre qui ont la forme de l'arragonite.

(*) CARBONATE DE MAGNÉSIE BASIQUE. $(MgO)^4,(CO^2)^3,4HO$.

Equiv. = 1825 ou 146.

(MAGNÉSIE BLANCHE DES PHARMACIES.)

Ce sel se prépare en faisant bouillir une dissolution d'un sel de magnésie, et particulièrement du sulfate, avec un léger excès de carbonate de potasse ; il se dégage de l'acide carbonique, et toute la magnésie se précipite à l'état de sel basique. Si cette double décomposition se faisait à froid, il resterait dans les liqueurs une proportion très-notable de magnésie à l'état de bicarbonate.

La magnésie blanche est préparée en grand pour les besoins de la médecine. Après l'avoir lavée, on l'introduit dans des moules de bois, où on la fait sécher : c'est ordinairement sous la forme de gros pains rectangulaires qu'on la trouve dans les pharmacies.

En Bohême et en Angleterre, on prépare la magnésie blanche en précipitant par un carbonate alcalin les eaux de source qui contiennent du sulfate de magnésie.

La magnésie blanche est plus soluble à froid qu'à 100°. Il faut

2500 parties d'eau à 18°, et 9000 parties d'eau bouillante, pour dissoudre une partie de sous-carbonate de magnésie (M. Fife).

On considère généralement la magnésie blanche des pharmacies comme formée de 3 équivalents d'acide carbonique, 4 équivalents de magnésie et 4 équivalents d'eau. Elle peut être assimilée à un sel double, dans lequel 1 équivalent d'eau remplirait le rôle de 1 équivalent d'acide ; elle aurait ainsi pour formule : $(CO^2,MgO)^3,(MgO,HO),3HO$ (Berzelius). Ce sel ne paraît pas s'altérer par une ébullition prolongée avec l'eau.

Le précipité obtenu en versant à froid un carbonate soluble dans un sel magnésien, a pour composition : $4CO^2,5MgO,10HO$.

La magnésie blanche est employée en médecine pour combattre les aigreurs de l'estomac.

DOLOMIE.

Le carbonate neutre de magnésie se combine avec le carbonate de chaux, et forme un sel double très-répandu dans la nature, qui est connu des minéralogistes sous le nom de *dolomie*. La dolomie cristallise sous la même forme que le carbonate de chaux.

Le carbonate de chaux et le carbonate de magnésie s'unissent en toutes proportions : aussi la dolomie présente-t-elle de grandes variations dans sa composition ; cependant elle est ordinairement formée d'équivalents égaux de carbonate de magnésie et de carbonate de chaux.

Certaines variétés de dolomie mêlées de silicates peuvent être employées pour la fabrication de la chaux hydraulique.

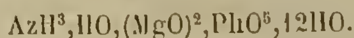
Le carbonate de magnésie forme des carbonates doubles avec d'autres carbonates ; on connaît une combinaison de carbonate de magnésie et de bicarbonate de potasse qui a pour formule :


$$2(CO^2,KO),2(CO^2,MgO),9HO.$$

Ce sel s'obtient en traitant à froid un sel de magnésie en dissolution concentrée par un excès de bicarbonate de potasse ; au bout de quelques jours, le sel double se dépose en cristaux volumineux.

Le carbonate de magnésie se combine aussi avec les carbonates de soude et d'ammoniaque.

(*) PHOSPHATE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.


$$AzH^3,HO,(MgO)^2,PhO^5,12HO.$$

(PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN)

On prépare ce sel en traitant un sel de magnésie par un phosphate soluble auquel on ajoute de l'ammoniaque libre ou un sel ammoniacal. Il est blanc, grenu, légèrement soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans une eau qui tient des sels en

dissolution. Exposé à une température rouge, il devient subitement incandescent, et laisse pour résidu du pyrophosphate de magnésie qui contient 35,6 pour 100 de magnésie, et qui a pour composition : $PhO^5,2MgO$.

Le phosphate ammoniaco-magnésien sert à reconnaître et à doser la magnésie.

On a trouvé ce sel dans le blé, dans l'urine humaine putréfiée, dans les calculs urinaires du cochon et dans quelques autres concrétions, particulièrement dans celles du cœcum du cheval.

SILICATES DE MAGNÉSIE.

La silice et la magnésie peuvent se combiner entre elles en plusieurs proportions. La nature présente un grand nombre de silicates de magnésie, qui portent les noms de *talc*, *stéatite*, *écume de mer*, *péridot*, *serpentine*, etc.

ALUMINIUM. Al.

Équiv. = 170,98 ou 13,75.

Propriétés. — L'aluminium est d'un blanc légèrement bleuâtre; sa densité est égale à 2,56, c'est-à-dire à celle du verre ordinaire. Cette densité s'élève à 2,67 par l'action du marteau, du laminoir ou de la filière. L'aluminium est ductile et malléable; il est doué d'une remarquable sonorité, tout à fait comparable, sinon supérieure, à celle du bronze ou de l'acier trempé. Il est très-bon conducteur de l'électricité.

Ce métal est moins fusible que le zinc, mais plus fusible que l'argent; il entre en fusion au rouge vif et peut être maintenu à cette température, au contact de l'air, sans s'oxyder sensiblement. Il est inaltérable à l'air sec ou humide, ainsi qu'aux émanations sulfureuses.

L'aluminium ne décompose la vapeur d'eau qu'au rouge vif et d'une manière incomplète.

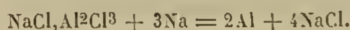
Les acides azotique et sulfurique n'exercent aucune action à froid sur l'aluminium et ne l'attaquent que lentement à chaud. L'acide chlorhydrique le dissout aisément en dégageant de l'hydrogène et formant du chlorure d'aluminium hydraté.

La potasse et la soude en fusion n'attaquent pas l'aluminium. Mais quand on traite le métal par des dissolutions étendues de ces bases, on obtient des aluminates alcalins et un dégagement d'hydrogène.

Ces deux réactions démontrent que l'alumine se comporte comme une base en présence des acides énergiques, et comme un acide en présence des bases puissantes.

Préparation. — L'aluminium a été isolé en 1828 par M. Wœhler, en décomposant dans un creuset de platine le chlorure d'aluminium anhydre par le potassium ; il se forme dans cette réaction du chlorure de potassium et de l'aluminium. On reprend la masse par l'eau froide, qui dissout le chlorure de potassium, et laisse l'aluminium.

« En 1854, M. H. Sainte-Claire Deville, reprenant l'étude de ce métal, réussit à l'obtenir à l'état de pureté et en masses considérables. Le mode de préparation auquel M. Deville s'est arrêté est le suivant : « Dans un four à réverbère chauffé au rouge vif, on projette un mélange de sodium et de chlorure double d'aluminium et de sodium, auquel on ajoute de la cryolithe (fluorure double d'aluminium et de sodium) qui, augmentant la fusibilité de la matière, permet au métal de se rassembler plus facilement. En même temps on supprime le passage de la flamme du foyer, qui va directement alors à la cheminée. Il se produit une vive réaction entre le sodium et le chlorure double :



$$NaCl,Al^2Cl^3 + 3Na = 2Al + 4NaCl.$$

Quand la réaction est terminée, on laisse de nouveau la flamme passer dans le fourneau, et on élève un peu plus la température pour augmenter la fluidité de la masse. En débouchant ensuite une ouverture, on fait écouler du fourneau d'abord la scorie, mélange de chlorure et de fluorure de sodium qui surnage le métal, puis ce métal lui-même, que l'on reçoit dans des caisses plates où il se refroidit aussitôt. L'aluminium ainsi obtenu est fondu de nouveau dans un creuset et coulé en lingots. Le rendement est d'environ 1 kilogramme d'aluminium par 3 kilogrammes de sodium.

« On peut aussi extraire l'aluminium de la cryolithe, fluorure double d'aluminium et de sodium que l'on rencontre en masses cristallines très-épaisses au Groënland. Ce fluorure se réduit par le sodium comme le chlorure double :



$$NaFl,Al^2Fl^3 + 3Na = 2Al + 4NaFl.$$

« La cryolithe donne un métal moins pur, aussi n'est-elle guère employée que mélangée au chlorure double dans la préparation ordinaire de l'aluminium. » (Extrait du *Traité de chimie* de M. Troost.)

Usages. — L'aluminium est employé dans la bijouterie. On s'en sert aussi pour faire les plus petits poids destinés aux balances de précision, des fléaux de balances, etc.

Les *bronzes d'aluminium* (alliages de cuivre et d'aluminium) possèdent des propriétés précieuses pour les arts de construction.

OXYDE D'ALUMINIUM. — ALUMINE. Al^2O^3.

Équiv. = 641,96 ou 51,35.

Cet oxyde existe en grande quantité dans la nature ; on le trouve dans les argiles, les marnes, le feldspath, le mica, etc., et dans un grand nombre de minéraux.

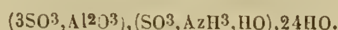
Lorsque l'alumine est pure, on lui donne le nom de *corindon*. Le corindon est la substance la plus dure que l'on connaisse après le diamant. Sa densité est 3,97. Il cristallise en dodécaèdres à triangles isocèles, ou en prismes hexaèdres.

Le corindon est appelé *corindon hyalin* ou *saphir blanc* lorsqu'il est incolore. Si le corindon est coloré en rouge, il porte le nom de *rubis oriental*; s'il est bleu, on le nomme *saphir* ; s'il est vert, il constitue l'*émeraude orientale*. Lorsqu'il est jaune, on le nomme *topaze orientale; améthyste orientale*, s'il est violet. Sous ces différentes variétés, le corindon constitue des pierres précieuses dont la valeur est souvent comparable à celle du diamant.

L'alumine se rencontre dans la nature combinée avec les oxydes de fer, de manganèse, de zinc et de magnésium ; la formule générale de ces composés est MO,Al^2O^3. Le plus important est le dernier, qu'on connaît sous les noms de rubis *balais* ou de rubis *spinelle*. Ces corps cristallisent en octaèdres réguliers ; ils ont été reproduits par Ebelmen.

L'émeri est un corindon qui contient une assez grande quantité de fer : on l'emploie pour tailler les agates, polir les glaces, les métaux, etc.

Pour préparer l'alumine pure et anhydre on calcine au rouge l'alun ammoniacal, qui a pour formule :



$$(3SO^3,Al^2O^3),(SO^3,AzH^3,HO),24HO.$$

Tous les éléments qui entrent dans ce sel se dégagent par la chaleur, à l'exception de l'alumine, qui reste parfaitement pure.

L'alumine ainsi préparée est blanche, elle happe à la langue ; elle est infusible aux températures les plus élevées que l'on puisse produire dans les fourneaux ; elle entre en fusion au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène et devient très-fluide : elle ne peut pas, comme la silice, être étirée en fils. En la fondant avec des traces de chromate de potasse, on a obtenu des *rubis artificiels*, d'un très-petit volume (M. Gaudin).

On obtient depuis peu l'alumine, en calcinant avec du carbonate de soude une argile appelée *bauxite*, formée d'alumine et de sesquioxyde de fer. Il se forme, pendant la calcination, de l'aluminate de soude, soluble dans l'eau, et du sesquioxyde de fer insoluble. L'aluminate, traité par une quantité convenable d'acide chlorhydrique, donne du chlorure de sodium et de l'alumine.



$$3NaO,2Al^2O^3 + 3HCl = 2Al^2O^3 + 3NaCl + 3HO.$$

L'alumine est indécomposable par la chaleur.

Elle est insoluble dans l'eau, et se dissout dans les acides lorsqu'elle n'a pas été calcinée ; mais si on la soumet à une température élevée, elle ne se dissout plus que très-difficilement.

L'alumine est complétement soluble dans la potasse et la soude.

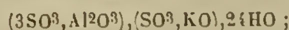
Lorsqu'on la chauffe avec de l'azotate de cobalt, elle forme un composé d'un beau bleu. Cette propriété est caractéristique pour l'alumine.

Elle est indécomposable par le chlore et par les autres métalloïdes.

L'alumine exposée à l'air n'absorbe pas l'acide carbonique : on ne connaît pas jusqu'à présent de carbonate d'alumine.

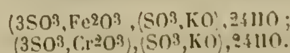
Quoiqu'il n'existe qu'un degré de combinaison de l'aluminium avec l'oxygène, on représente l'alumine par la formule Al^2O^3, parce que cette base est isomorphe avec les oxydes dont l'équivalent est représenté par 2 équivalents de métal et 3 équivalents d'oxygène.

Ainsi le corindon cristallise comme le peroxyde de fer et le sesqui-oxyde de chrome qui ont pour formules Fe^2O^3--Cr^2O^3 ; et de plus ces oxydes peuvent se remplacer mutuellement dans les différentes combinaisons salines sans altérer la forme cristalline des sels. On connaît, en effet, un sulfate double d'alumine et de potasse qui porte le nom d'*alun*, et qui a pour formule :



$$(3SO^3,Al^2O^3),(SO^3,KO),24HO\ ;$$

Ce sel cristallise en cubes ou en octaèdres. Le peroxyde de fer et l'oxyde de chrome forment aussi des aluns qui cristallisent exactement comme l'alun d'alumine, et qui ont pour formules :



$$(3SO^3,Fe^2O^3),(SO^3,KO),24HO\ ;$$
$$(3SO^3,Cr^2O^3),(SO^3,KO),24HO.$$

HYDRATE D'ALUMINE.

On peut obtenir l'alumine hydratée en précipitant un sel d'alumine par l'ammoniaque, ou mieux par le carbonate d'ammoniaque. Il se forme un précipité gélatineux, presque insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque (MM. Malaguti et Durocher). L'alumine hydratée est sensiblement soluble dans l'eau ; il ne se forme pas de précipité, lorsqu'un sel d'alumine très-étendu est traité par un grand excès d'ammoniaque.

L'hydrate d'alumine obtenu par précipitation retient fortement l'eau, et ne l'abandonne complétement qu'au rouge vif.

Lorsqu'elle a été calcinée, l'alumine ne s'hydrate plus de nouveau et n'est plus soluble dans les acides et dans les alcalis, tandis que, avant sa calcination, elle jouissait de cette dernière propriété.

Lorsqu'on maintient pendant 24 heures l'alumine en ébullition dans l'eau, elle devient insoluble dans les acides et dans les

alcalis (M. Péan de Saint-Gilles), mais elle se distingue de l'alumine fortement calcinée en ce qu'elle contient 26,1 pour 100 d'eau, c'est-à-dire 2 équivalents : l'alumine ainsi modifiée a reçu le nom d'*alumine allotropique.*

L'alumine peut condenser une quantité considérable d'humidité, et son poids augmente alors de 15 pour 100. L'agriculture tire un grand parti de cette propriété ; c'est l'alumine, en effet, qui, se trouvant en quantité variable dans les différents terrains, leur conserve l'humidité qui est utile à la végétation.

L'hydrate d'alumine peut se combiner avec la plupart des matières colorantes, et donner naissance à des composés insolubles qui portent le nom de *laques*. Si l'on mêle une dissolution d'un sel d'alumine avec une décoction de bois de Brésil, par exemple, et qu'on précipite l'alumine, la matière colorante forme avec cette base un composé insoluble, et la liqueur se trouve complétement décolorée. Cette propriété s'étend aux sels d'alumine qui sont employés en teinture pour fixer les matières colorantes sur les étoffes, et qui portent le nom de *mordants*. L'acétate d'alumine est un des mordants les plus usités.

Il existe des hydrates d'alumine naturels. On donne le nom de *gibsite* à l'hydrate qui a pour formule $Al^2O^3,3HO$. Le *diaspore,* qui a été trouvé en Sibérie, l'*hydrargilite,* sont aussi des hydrates d'alumine ; le diaspore a pour propriété caractéristique de se réduire en poussière lorsqu'on le chauffe fortement au chalumeau.

On peut obtenir de l'hydrate d'alumine cristallisé semblable à la gibsite, en abandonnant à elle-même, dans un flacon contenant de l'acide carbonique une dissolution d'alumine dans la potasse (M. Bonsdorff).

ALUMINATE DE POTASSE. KO,Al^2O^3.

L'alumine paraît jouer dans quelques circonstances le rôle d'acide ; elle se dissout dans la potasse et la soude.

On produit l'aluminate de potasse cristallisé en soumettant à une évaporation lente une dissolution d'alumine dans la potasse. Il se dépose des cristaux blancs grenus, dont la saveur est sucrée et la réaction fortement alcaline. L'aluminate de potasse a pour formule : KO,Al^2O^3 (Fremy).

CARACTÈRES DES SELS D'ALUMINE

Les sels d'alumine présentent avec les différents réactifs les caractères suivants :

Potasse. — Précipité blanc, gélatineux, d'alumine hydratée, soluble dans un excès de précipitant.

Ammoniaque. — Précipité d'alumine, insoluble ou à peine soluble dans un excès d'ammoniaque : l'ammoniaque ne forme

pas de précipité dans les dissolutions très-étendues des sels d'alumine.

Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc d'alumine, insoluble dans un excès de précipitant : ce précipité est accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

(*) *Sulfate de potasse.* — Ce réactif forme dans le sulfate d'alumine un précipité cristallin d'alun. Le précipité se dépose rapidement lorsqu'on agite la liqueur.

(*) *Sulfate d'ammoniaque.* — Ce sel produit dans le sulfate d'alumine un précipité cristallin d'alun ammoniacal.

(*) *Sulfures.* — Précipité blanc d'alumine, accompagné d'un dégagement d'acide sulfhydrique.

(*) *Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps.

Les sels d'alumine ont tous une réaction acide ; leur saveur est astringente et désagréable ; calcinés avec une petite quantité d'azotate de cobalt, ils produisent un composé d'une couleur bleue caractéristique (bleu Thenard). Ils ne sont précipités de leur dissolution par aucun acide, pas même par l'acide hydro-fluosilicique.

CHLORURE D'ALUMINIUM. Al^2Cl^3.

Équiv. = 1671,40 ou 132,93.

Le chlorure d'aluminium est solide, volatil, d'une couleur légèrement jaunâtre. Il est très-soluble dans l'eau : il répand à l'air des fumées blanches. Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il s'hydrate et se dissout en faisant entendre un bruit pareil à celui que produit un fer rouge que l'on plonge dans l'eau ; il se forme alors du chlorure d'aluminium hydraté, qui peut cristalliser avec 12 équivalents d'eau. Le chlorure d'aluminium est aussi très-soluble dans l'alcool.

Le chlorure d'aluminium fond un peu au-dessous de 200° et se volatilise ensuite rapidement.

Une dissolution de chlorure d'aluminium se décompose par l'évaporation en alumine et en acide chlorhydrique : aussi ne peut-on pas obtenir le chlorure d'aluminium anhydre en évaporant à sec une dissolution d'alumine dans l'acide chlorhydrique.

En maintenant à une température qui dépasse 350°, dans un tube fermé aux deux bouts, une dissolution d'alumine dans un grand excès d'acide chlorhydrique, on obtient de petits cristaux d'alumine anhydre ou hydratée, suivant les circonstances (M. de Sénarmont).

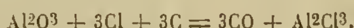
Le chlorure d'aluminium se combine avec l'acide sulfhydrique, l'hydrogène phosphoré et le gaz ammoniac. Cette dernière combinaison contient 1 équivalent de chlorure d'aluminium et 3 équivalents d'ammoniaque (Persoz).

Préparation. — On obtient le chlorure d'aluminium hydraté en dissolvant l'alumine dans l'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'aluminium anhydre a été découvert par Œrsted, qui l'a préparé en suivant une méthode dont le principe avait été indiqué par Gay-Lussac et Thenard

On mélange 100 parties d'alumine calcinée avec 40 parties de charbon en poudre, et on fait de ce mélange une poudre homogène au moyen d'un peu d'huile.

On chauffe ce mélange au rouge vif dans une cornue de grès tubulée, le chlore est amené par un tube de porcelaine qui plonge jusqu'au fond de la cornue; l'alumine est alors décomposée, par suite de l'affinité du chlore pour l'aluminium, et de celle du charbon pour l'oxygène :



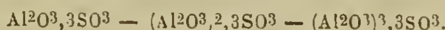
$$Al^2O^3 + 3Cl + 3C = 3CO + Al^2Cl^3.$$

Le chlorure d'aluminium vient se condenser dans une cloche — ou allonge qui fait suite au col de la cornue, — pendant que l'oxyde de carbone se dégage.

Quand on opère en grand, pour la préparation de l'aluminium, on chauffe le mélange d'alumine et de charbon dans une cornue à gaz.

SULFATES D'ALUMINE.

L'acide sulfurique se combine avec l'alumine en plusieurs proportions, et forme une série de sels dont les plus importants sont représentés par les formules suivantes :



$$Al^2O^3,3SO^3 — (Al^2O^3)^2,3SO^3 — (Al^2O^3)^3,3SO^3.$$



SULFATE NEUTRE D'ALUMINE. $Al^2O^3,3SO^3$.

Equiv. = 2141,75 ou 171,34.

Le sulfate d'alumine, qui a pour formule $3SO^3,Al^2O^3$, est considéré comme le sulfate neutre; il cristallise en petites lames minces, flexibles et d'un éclat nacré; il est très-soluble dans l'eau et à peine soluble dans l'alcool. Sa saveur est sucrée et astringente, sa réaction est acide : il contient 18 équivalents d'eau; lorsqu'on le chauffe, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, se boursoufle et se décompose ensuite, en laissant un résidu d'alumine.

Il se rencontre quelquefois dans la nature, principalement en Amérique.

Ce sel se prépare directement en unissant l'alumine à l'acide sulfurique; on l'obtient en tables incolores en le dissolvant à chaud dans l'acide chlorhydrique et en abandonnant la liqueur au refroidissement.

Lorsqu'on fait cristalliser le sulfate neutre d'alumine à une basse température, il retient 27 équivalents d'eau.

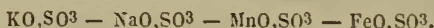
Dans plusieurs applications on remplace l'alun par le sulfate d'alumine dont l'emploi est plus économique. Le sulfate d'alumine est préparé pour les besoins de l'industrie en traitant par l'acide sulfurique des argiles qu'on choisit aussi exemptes de fer que possible. Il se forme du sulfate d'alumine, et la silice reste insoluble :



$$Al^2O^3,SiO^3 + 3SO^3,HO = Al^2O^3,3SO^3 + 3HO + SiO^3.$$

ALUNS.

Les bases salifiables, qui sont représentées par les formules MO — M^2O^3, peuvent, en se combinant avec l'acide sulfurique, former deux classes de sulfates neutres, qui ont pour composition générale : SO^3,MO — $3SO^3,M^2O^3$:



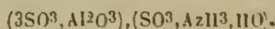
$$KO,SO^3 - NaO,SO^3 - MnO,SO^3 - FeO,SO^3.$$



$$Al^2O^3,3SO^3 - Cr^2O^3,3SO^3 - Mn^2O^3,3SO^3 - Fe^2O^3,3SO^3.$$

On donne le nom d'*aluns* aux sulfates doubles formés par les combinaisons d'un sulfate de la première classe avec un sulfate de la seconde; ainsi l'alun d'alumine et de potasse aura pour formule $(3SO^3,Al^2O^3),(SO^3,KO)$; l'un de fer et de potasse sera $(3SO^3,Fe^2O^3),(SO^3KO)$; l'alun de potasse et de chrome sera représenté par $(3SO^3,Cr^2O^3),(SO^3KO)$.

Un alun ne contient pas nécessairement du sulfate de potasse ; ce sel peut être remplacé par un sulfate formé par une base à 1 équivalent d'oxygène comme le sulfate de soude SO^3,NaO, et même par le sulfate d'ammoniaque : ainsi l'alun que l'on nomme *alun ammoniacal* a pour formule :



$$(3SO^3,Al^2O^3),(SO^3,AzH^3,HO).$$

Les aluns cristallisent tous en cubes ou en octaèdres.

Tous les aluns contiennent le même nombre d'équivalents d'eau, qui s'élève à 24. Les aluns à base d'ammoniaque font seuls exception ; ils cristallisent avec 25 équivalents d'eau (Pelouze). Ce fait s'explique facilement ; on se rappelle, en effet, que tous les sels ammoniacaux formés par les oxacides contiennent 1 équivalent d'eau qui est nécessaire à leur existence ; le sulfate d'ammoniaque n'est pas SO^3,AzH^3, mais bien SO^3,AzH^3,HO : on comprend alors que le sulfate d'ammoniaque SO^3,AzH^3,HO, en formant des aluns, augmente de 1 équivalent la quantité d'eau contenue ordinairement dans cette classe de sels.

ALUN DE POTASSE. $(KO,SO^3),(Al^2O^3,3SO^3),24HO$.

Equiv. = 5930,73 ou 473,65.

Ce sel est blanc, sa saveur est astringente, et sa réaction est acide. Sa densité est représentée par 1,71.

Sa solubilité augmente rapidement avec la température.

100 p. d'eau	à 0°	dissolvent	3,29	parties d'alun.
—	à 10	—	9,52	—
—	à 30	—	22,00	—
—	à 60	—	31,00	—
—	à 70	—	90,00	—
—	à 100	—	357,00	—

(M. Poggiale.)

L'alun, exposé à l'air, s'effleurit lentement. Il peut cristalliser en octaèdres ou en cubes.

Une dissolution concentrée d'alun dans l'eau bouillante laisse déposer des cristaux octaédriques.

L'alun cubique tend surtout à se former sous l'influence d'un excès d'alumine et à une température qui n'excède pas 40 à 50°. En dissolvant l'alun octaédrique dans de l'eau à 40 ou 45°, ajoutant du carbonate de potasse jusqu'à ce que le précipité cesse de se dissoudre en totalité, et faisant cristalliser à une douce chaleur la liqueur filtrée, on obtient de l'alun cubique exempt de fer et aussi pur que celui qu'on retire de l'alunite.

L'alun cubique paraît avoir la même composition que l'alun octaédrique, et lorsqu'on le dissout dans l'eau froide, on obtient par évaporation spontanée des cristaux d'alun octaédrique. Souvent ces deux formes se combinent, et les faces du cube remplacent les angles solides de l'octaèdre.

L'alun soumis à l'action de la chaleur entre en fusion à la température de 92°; refroidi dans cet état, il conserve sa transparence : on le nomme alors *alun de roche*. A une température plus élevée, il perd de l'eau, se boursoufle beaucoup et forme une espèce de champignon volumineux et opaque, employé en médecine comme caustique, sous le nom d'*alun calciné*.

Si l'on chauffe l'alun à une température rouge, on le décompose complétement; le résidu de cette décomposition est un mélange d'alumine et de sulfate de potasse. A une chaleur très-intense, le sulfate de potasse est lui-même décomposé par l'alumine, et le résidu est formé alors d'alumine et de potasse.

Un mélange d'alun et de charbon donne, par la calcination, un pyrophore dont nous avons parlé en traitant du sulfure de potasse.

La potasse et la soude déterminent dans les dissolutions d'alun un précipité d'alumine gélatineuse, qui se redissout dans un excès d'alcali en formant un aluminate soluble.

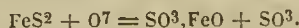
L'ammoniaque y produit un précipité insoluble dans un excès de réactif.

Préparation. — Il existe à Pouzzoles, près de Naples, une roche qui contient de l'alun tout formé ; on la pulvérise et on la soumet à l'action de l'eau : les liqueurs laissent déposer par l'évaporation des cristaux octaédriques d'alun.

On trouve encore en Italie, à la Tolfa, près de Civita-Vecchia, une roche qui porte le nom de *pierre d'alun* ou *alunite* et qu'on peut regarder comme de l'alun ordinaire, combiné avec un excès d'alumine hydratée. Lorsqu'on soumet cette pierre à une légère calcination, on déshydrate environ les deux tiers de l'alumine qu'elle contient, et l'on rend cet excès de base insoluble dans l'eau. La chaleur doit être ménagée, car une température trop élevée décomposerait complétement l'alun.

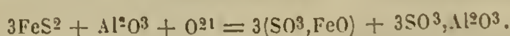
Le résidu repris par l'eau donne de l'alun qui est connu sous le nom d'*alun de Rome*. Ce produit est coloré en rose pâle par une petite quantité de sesqui-oxyde de fer qui, étant insoluble, ne nuit pas dans les opérations de teinture.

La plus grande partie de l'alun que l'on consomme en France, en Allemagne et en Angleterre, s'extrait d'un schiste alumineux contenant du sulfure de fer et des matières bitumineuses ; le sulfure de fer exposé à l'air se transforme en sulfate de fer et en acide sulfurique, comme l'exprime l'équation suivante :



$$FeS^2 + O^7 = SO^3,FeO + SO^3.$$

Cette oxydation, se produisant en présence des schistes qui contiennent de l'alumine, donne naissance à des mélanges de sulfate de fer et de sulfate d'alumine :



$$3FeS^2 + Al^2O^3 + O^{21} = 3(SO^3,FeO) + 3SO^3,Al^2O^3.$$

On reprend la masse par l'eau et l'on évapore les liqueurs ; le sulfate de fer se dépose en cristaux que l'on enlève, tandis que le sulfate d'alumine reste dans les eaux mères : on ajoute alors un sel de potasse qui détermine la précipitation de l'alun ; cette opération porte le nom de *brevetage* des liqueurs. L'alun est ensuite purifié par cristallisation.

On fabrique aussi de grandes quantités de sulfate d'alumine et d'alun en traitant par l'acide sulfurique l'argile préalablement calcinée. Cette calcination a pour but de peroxyder le fer qui se trouve dans l'argile et de le rendre moins soluble dans l'acide sulfurique.

Le sulfate d'alumine ainsi obtenu et précipité par le sulfate de potasse, il se forme de l'alun brut que l'on purifie par la même méthode que l'alun produit avec les schistes alumineux.

Usages. — L'alun est employé dans la fabrication des toiles peintes comme mordant, dans la préparation des peaux de mouton, le collage du papier, la clarification des liquides, la fabrication des laques, etc.

L'alun que l'on destine à la teinture peut être essayé avec le cyanoferrure de potassium ; si ce sel est pur, sa dissolution ne

doit pas donner de précipité bleu quand on le traite par le cyanoferrure de potassium.

ALUN D'AMMONIAQUE. $(AzH^3,HO,SO^3), Al^2O^3,3SO^3),24HO$.

Équiv. = 5,666, 80 ou 453, 34.

On obtient directement l'alun ammoniacal en unissant le sulfate d'ammoniaque au sulfate d'alumine; ce sel cristallise en octaèdres comme l'alun de potasse, avec lequel il est isomorphe.

Lorsqu'on le calcine, il laisse un résidu d'alumine parfaitement pure (Gay-Lussac).

Les propriétés générales, la solubilité et les usages de l'alun d'ammoniaque sont les mêmes que ceux de l'alun à base de potasse. On le distingue de ce dernier sel par le dégagement d'ammoniaque qu'il produit lorsqu'on le mêle avec une base alcaline, et qu'on chauffe le mélange.

(*) FELDSPATH.

Les minéralogistes comprennent sous la dénomination générale de *feldspath* des minéraux qui sont uniquement composés de silice, d'alumine et de protoxydes, au nombre de cinq, savoir: la potasse, la soude, la lithine, la chaux et la magnésie.

L'orthose, que l'on nomme ordinairement *feldspath*, *pétunzé*, *adulaire*, *orthoclase*, a pour formule : $(SiO^3,KO), (3SiO^3,Al^2O^3)$; elle cristallise en prismes rhomboïdaux obliques : sa densité est 2,5, elle raye le verre, elle entre en fusion au feu du four à porcelaine, et donne un verre qui est toujours laiteux.

L'orthose est employée pour fabriquer la porcelaine dont elle forme la couverte : elle est rarement pure, et se trouve ordinairement mêlée à du quartz.

Il existe d'autres feldspaths dans lesquels la potasse est remplacée, en partie ou en totalité, par la soude, la chaux, la magnésie.

(*) KAOLIN. — TERRE A PORCELAINE.

Les kaolins, à l'état brut, sont des minéraux friables, souvent très-blancs, qui donnent avec l'eau une pâte courte.

Ils sont en général formés de grains de quartz ou de sable, de petits fragments de silicates à diverses bases, et d'une argile blanche qui en forme la partie essentielle (argile kaolinique).

Lorsqu'on enlève aux kaolins, par des lavages, les substances étrangères qu'ils contiennent, on obtient une argile présentant une composition constante, qui peut être représentée par la formule $SiO^3,Al^2O^3,2HO$ (MM. Brongniart et Malaguti).

Les kaolins proviennent de la décomposition des roches feldspathiques qui se sont transformées lentement en silicates de potasse solubles dans l'eau, et en silicate d'alumine basique qui constitue le kaolin (A. Brongniart).

Il existe en France, dans les environs de Saint-Yrieix, près Limoges, un gîte de kaolin, qui alimente un grand nombre de manufactures de porcelaine.

ARGILES.

On donne le nom d'*argiles* à des substances alumineuses éminemment plastiques lorsqu'elles sont imbibées d'eau.

Les argiles se trouvent en général à la base des formations sédimentaires, entre le grès et les calcaires.

Les argiles étant débarrassées par des lavages des substances étrangères qu'elles contiennent, peuvent être représentées par un silicate d'alumine de composition très-variable, renfermant 18 à 39 pour 100 d'alumine, 46 à 67 pour 100 de silice, et 6 à 19 pour 100 d'eau.

Les argiles sont d'ordinaire mélangées de matières étrangères, telles que des débris de roches feldspathiques, de quartz, des pyrites, du carbonate de chaux, des traces de substances organiques, de la silice libre, etc.

La proportion de potasse contenue dans les argiles peut s'élever jusqu'à 4 pour 100 (M. Mitscherlich).

L'argile semble d'abord ne pas se mêler avec l'eau ; mais elle se délaye ensuite et forme une pâte liante et ductile ; cette propriété fait employer l'argile dans la confection des poteries. Soumise à la calcination, elle perd son eau, se fendille, éprouve un retrait considérable, et devient assez dure pour faire feu au briquet.

Si l'argile était entièrement pure, elle serait infusible aux températures les plus élevées de nos fourneaux ; mais la chaux, la potasse et l'oxyde de fer qu'elle contient toujours, lui donnent de la fusibilité.

Les acides azotique et chlorhydrique dissolvent l'alumine des argiles ; mais ils agissent assez lentement : l'acide sulfurique, au contraire, attaque rapidement les argiles.

Quand une argile a été soumise à l'action d'un acide qui lui a enlevé une certaine quantité d'alumine, et qu'on la traite ensuite par une dissolution étendue de potasse, on enlève une quantité de silice proportionnelle à celle de l'alumine qui a été dissoute. L'argile se comporte donc ici comme un véritable silicate d'alumine.

Les dissolutions alcalines très-étendues sont sans action sur les argiles ; mais les alcalis calcinés avec les argiles donnent naissance à des silicates et à des aluminates alcalins, solubles dans les acides.

MARNES.

Les marnes sont des matières terreuses, essentiellement composées d'argile, de carbonate de chaux et de silice, dans des proportions très-variables. Elles sont employées dans la fabrication des faïences et des terres cuites. Elles font effervescence avec les acides, donnent avec l'eau une pâte courte, et sont plus ou moins fusibles.

On les distingue en *marnes argileuses, marnes calcaires, marnes limoneuses*.

Les marnes ayant la propriété de se déliter à l'air, servent dans l'agriculture pour diviser les terres trop argileuses; elles fournissent en outre à la terre l'élément calcaire utile à la végétation.

(*) OCRES.

On donne le nom d'*ocres* à des argiles fortement colorées par de l'hydrate de peroxyde de fer : l'ocre rouge n'est autre chose que de l'ocre jaune calcinée ; on rencontre cependant quelquefois des ocres rouges naturelles.

La composition des ocres est très-variable : les ocres de Saint-Georges, de Saint-Amand, contiennent de 23 à 26 pour 100 d'oxyde de fer (M. Berthier).

La *terre d'ombre* est un hydrate de peroxyde de fer, mélangé à des proportions variables d'argile et d'hydrate de peroxyde ou de sesqui-oxyde de manganèse.

Les différentes espèces d'ocres sont employées comme couleurs.

(*) TERRE A FOULON.

On emploie dans le dégraissage des laines et des draps, une argile qui porte le nom de *terre à foulon* ; avant d'être appliquée à cet usage, la terre à foulon est soumise à un lavage, qui la débarrasse des cailloux qu'elle contient ordinairement.

En mettant de la terre à foulon sur un drap graissé que l'on passe ensuite au cylindre, l'argile absorbe par capillarité toute la matière grasse du drap.

GLUCINIUM. Gl.

Equiv. = 87,12 ou 6,96.

Le glucinium a été isolé pour la première fois en 1827 par Wœhler qui l'obtint en décomposant le chlorure de glucinium par le potassium. L'étude de ce métal a été reprise en 1855 par M. H. Debray.

Le glucinium est un métal blanc, sa densité est de 2,1, son point de fusion est inférieur à celui de l'argent. Il ne décompose pas l'eau à la température de l'ébullition; il ne la décompose même pas au rouge blanc.

L'acide chlorhydrique le dissout facilement. L'acide sulfurique, étendu ou concentré, agit de la même manière que l'acide chlorhydrique. Le glucinium forme avec l'oxygène une seule combinaison.

OXYDE DE GLUCINIUM (GLUCINE). Gl^2O^3.

La glucine a été découverte par Vauquelin en 1797. C'est une poudre blanche, légère, sans odeur ni saveur. Elle est infusible aux plus hautes températures. Sa densité est de 3,0.

La glucine est retirée en général de l'émeraude de Limoges, qui doit être considérée comme un silicate basique double de glucine et d'alumine (Gl^2O^3,SiO^3), (Al^2O^3,SiO^3), et qui contient en outre de la chaux, du chrome et du fer.

Le *chlorure de glucinium* (Gl^2Cl^3) ressemble beaucoup au chlorure d'aluminium et s'obtient par un procédé tout semblable. Il est blanc, déliquescent, fusible et volatil. Sa dissolution aqueuse se décompose par l'évaporation, de l'acide chlorhydrique se dégage, et l'on obtient pour résidu de la glucine.

Le *sulfate de glucine* ($Gl^2O^3,3SO^3$) est blanc, il cristallise en gros octaèdres qui dérivent du prisme droit à base carrée. Il s'effleurit dans un air sec et chaud. L'eau en dissout son propre poids à la température de 14°. L'eau bouillante peut en dissoudre une proportion illimitée.

Le *carbonate de glucine* est soluble dans le carbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, il se dégage d'abord du carbonate d'ammoniaque, puis la liqueur se trouble, et il se dépose un carbonate de glucine dont la composition est : $Gl^2O^3,3(CO^2),15HO$.

Les sels de glucine ont une saveur douce et astringente. Ils sont précipités en blanc par la potasse, la soude et les carbonates alcalins; le précipité est soluble dans un excès de ces réactifs.

La propriété caractéristique des sels de glucine est de former avec l'ammoniaque un précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque; ils peuvent ainsi être distingués des sels d'alumine qui donnent avec le carbonate d'ammoniaque un précipité insoluble dans un excès de réactif.

A la suite des métaux alcalins et terreux, et avant de commencer l'histoire des autres métaux, nous croyons devoir placer quelques notions générales sur des industries fort importantes, telles que la fabrication du verre, des poteries, la préparation des mortiers et des ciments, qui sont fondées sur les propriétés des silicates alcalins et terreux.

VERRE.

On donne le nom de *verre* à une substance fusible à une température élevée, cassante, dure, transparente, insoluble dans l'eau, formée par la combinaison du silicate de potasse ou du silicate de soude avec un ou plusieurs des silicates de chaux, de magnésie, de baryte, d'alumine, de fer, de zinc.

Le silicate de potasse combiné avec le silicate de plomb donne une espèce de verre qu'on appelle *cristal*.

Propriétés générales du verre. — Tous les verres subissent une fusion complète sous l'influence de la chaleur; la nature et la proportion des bases qu'ils contiennent exercent une grande influence sur leur fusibilité; on peut dire d'une manière générale que la potasse, la soude, les oxydes de fer et de plomb augmentent la fusibilité du verre, tandis que l'alumine et la chaux la diminuent. Les verres à base de soude sont plus fusibles que ceux à base de potasse.

L'addition d'une petite quantité d'acide borique augmente beaucoup la fusibilité des verres. MM. Maëz et Clémandot ont profité de cette propriété pour préparer différents *borosilicates*, entre autres le borosilicate de zinc, qui présentent des qualités importantes pour la vitrification.

Le verre est élastique et sonore.

Les verres à plusieurs bases éprouvent, lorsqu'on les chauffe dans certaines circonstances, une altération qui porte le nom de *dévitrification*.

La dévitrification des verres a lieu lorsqu'on les fond et qu'on les laisse refroidir très-lentement, ou bien quand on les chauffe au point de les ramollir, qu'on les maintient longtemps à cet état de demi-fusion, et qu'on les soumet ensuite à un refroidissement gradué.

Le verre dévitrifié est très-dur, fibreux, opaque, moins fusible que le verre transparent, et meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur.

Cette altération du verre a été observée pour la première fois par Réaumur, et étudiée ensuite par MM. Dartigues, Darcet, Dumas : elle est due à une cristallisation de silicates à proportions définies, qui sont infusibles au degré de chaleur qui a suffi pour fondre ou ramollir le verre.

La production de silicates peu fusibles et cristallisables provient de la volatilisation d'une partie de la base alcaline qui se trouve dans le verre, ou d'une simple séparation entre les silicates qui constituent le verre.

Les analyses suivantes démontrent en effet que la partie transparente d'un verre dévitrifié contient moins de silice et plus de soude que la partie dévitrifiée :

PORTION TRANSPARENTE.		PORTION CRISTALLISÉE.	
Silice	64,7	Silice	68,2
Alumine	3,5	Alumine	4,9
Chaux	12,0	Chaux	12,0
Soude	19,8	Soude	14,9
	100 0		100,0

(M. Dumas.)

Le verre dévitrifié possède la dureté du grès et souvent la blancheur de la porcelaine ; il fait feu au briquet, et supporte beaucoup plus facilement que le verre les changements de température. Réaumur avait observé que le verre dévitrifié présente jusqu'à un certain point l'aspect et l'infusibilité de la porcelaine ; aussi le désigne-t-on quelquefois sous le nom de *porcelaine de Réaumur*. La dévitrification du verre, et principalement des verres très-calcaires, se fait d'une manière facile en les chauffant fortement dans du sable qui empêche les pièces de se déformer et qui absorbe la portion d'alcali qui se volatilise.

Les verres les plus propres à la dévitrification sont ceux qui contiennent le plus d'alumine ; viennent ensuite les verres chargés de chaux. Les verres à base de potasse et d'oxyde de plomb se dévitrifient difficilement.

Les scories des hauts fourneaux peuvent subir aussi la dévitrification.

Le verre, chauffé au point de se ramollir et refroidi brusquement, devient très-cassant ; lorsqu'il a été soumis à un refroidissement très-lent, il peut résister, au contraire, sans se casser, à des changements de température assez brusques. Le verre que l'on refroidit subitement éprouve une espèce de *trempe* et se trouve dans un état physique particulier. En faisant tomber des gouttes de verre fondu dans de l'eau froide, on les trempe et l'on obtient de petites masses ovoïdes terminées en pointe, qui portent le nom de *larmes bataviques*. La masse vitreuse est alors dans un équilibre forcé, qui est maintenu par la solidarité des molécules formant la surface et qui se détruit lorsqu'on produit une solution de continuité dans l'enveloppe ou qu'on en retranche une partie ; aussi les larmes bataviques se réduisent-elles immédiatement en poussière avec une légère détonation, quand on en casse la pointe.

Un effet de ce genre se produit avec un objet de verre que l'on appelle *fiole philosophique*.

La fiole philosophique est une espèce de tube court et épais, fermé par un bout ; ce tube a été obtenu en refroidissant subitement une certaine quantité de verre que l'ouvrier verrier prend à l'extrémité de sa canne pour juger de l'état de la matière qui se trouve dans le creuset. Les couches intérieures du tube ont éprouvé un refroidissement lent et les couches extérieures ont été soumises à un refroidissement rapide ; le verre s'y trouve donc dans un état d'équilibre forcé, comme dans les *larmes bataviques* : aussi le moindre choc appliqué à l'intérieur du tube,

une bille par exemple, qu'on y laisse tomber, suffit pour déterminer la rupture de la fiole philosophique.

Des phénomènes du même genre se produisent dans les objets de verre épais qui sont livrés au commerce sans avoir été refroidis lentement.

On doit donc, pour éviter les effets de la trempe, soumettre le verre à un refroidissement très-lent qui porte le nom de *recuit*. Le recuit se pratique soit dans un four dont la température s'abaisse peu à peu, soit dans de longues galeries chauffées sous un seul point et dans lesquelles on fait circuler lentement les objets de verre placés dans des caisses de tôle portées par une chaîne sans fin. On enfourne le verre à recuire par une des extrémités de la galerie, et par l'autre on retire le verre recuit.

Le verre qui n'a pas été recuit se laisse couper très-facilement lorsqu'on lui fait éprouver un changement de température un peu brusque. Les ouvriers se servent de cette propriété pour détacher de leur canne ou pour couper les objets qu'ils façonnent. Lorsque le verre a été recuit, on le coupe avec un diamant à arêtes curvilignes.

Le verre, en passant de l'état liquide à l'état solide, reste pendant longtemps à l'*état pâteux*.

L'ouvrier verrier profite de cette malléabilité du verre pâteux pour lui donner toute espèce de formes; il le réduit même en fils qui ont la ténuité des fils de soie, et dont on peut fabriquer des étoffes.

La densité du verre varie avec la nature des bases qui entrent dans sa composition. Les verres alcalins calcaires sont les plus légers, et les verres plombifères sont les plus lourds :

Verre de Bohême	2,396
Crown	2,487
Glaces de Saint-Gobain	2,488
Verres à vitres	2,642
Verre à bouteilles	2,732
Cristal	3,255
Flint-glass	3,600

Cette grande densité du flint-glass fait qu'on n'obtient pas sans difficulté ce verre dans un état homogène ; il se forme toujours dans sa masse des stries pesantes que l'on a beaucoup de peine à répartir uniformément.

On sait depuis une époque très-reculée que le verre est coloré en jaune par le charbon et le soufre, mais on ignore comment il se comporte en présence des autres métalloïdes. M. Pelouze, pour combler cette lacune, a entrepris un travail dont voici les résultats :

1° Tous les verres du commerce contiennent des sulfates.

2° Le verre fait avec des fondants exempts de sulfates n'est pas coloré par le charbon ; il n'est pas coloré non plus par le bore, le silicium et l'hydrogène, etc.

3° Le soufre et les sulfures alcalins ou terreux colorent directement en jaune soit le verre pur, soit les verres du commerce.

4° La couleur que prend le verre sous l'influence des métalloïdes est due à une seule et même cause consistant dans leur faculté réductive.

Les corps désoxydants agissent, sous l'influence de la chaleur, sur les verres qui contiennent des oxydes de fer, de manganèse, de cuivre, et surtout de plomb. Dans ce cas, l'oxyde est réduit et le verre prend une teinte noire due au métal très-divisé qui reste dans la masse. Ce phénomène se manifeste surtout lorsqu'on chauffe du cristal dans un courant d'hydrogène ou sim-

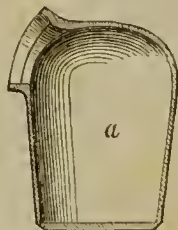


Fig. 105.

plement à la lampe d'émailleur : aussi le cristal est-il fabriqué dans des *creusets couverts* (*fig.* 105) : l'ouverture du creuset par laquelle l'ouvrier prend le cristal est placée en face de l'ouvreau du four, et de cette façon le cristal fondu dans des pots qui ressemblent à une cornue à large col, n'est jamais exposé à l'influence des gaz réducteurs.

Les verres bien fabriqués sont considérés comme insolubles dans l'eau; toutefois l'eau agit sur eux à la longue et tend à les décomposer en silicate alcalin soluble et en silicate terreux insoluble.

Le verre réduit en poudre très-fine est facilement attaqué par l'eau (M. Pelouze).

Les vitres des anciennes maisons présentent extérieurement une surface dépolie et irisée, dont la formation doit être attribuée à l'action de l'eau sur le verre.

Certains verres, tels que le crown, le verre à glace, sont souvent assez hygrométriques pour se recouvrir d'une couche d'eau, lorsqu'on les expose à l'air humide.

Les alcalis en excès, chauffés avec du verre, forment des silicates alcalins basiques facilement attaquables par les acides.

Lorsqu'on conserve de l'eau de baryte ou de l'eau de chaux dans des flacons faits avec des verres contenant de l'oxyde de plomb, le verre est attaqué ; il se forme une combinaison soluble d'oxyde de plomb avec la baryte ou la chaux, dont on constate la présence au moyen de l'acide sulfhydrique qui forme dans la liqueur un précipité noir de sulfure de plomb (M. Chevreul).

Les acides peuvent agir à la longue sur tous les verres, ils tendent à s'emparer des bases et à éliminer la silice. On constate cette action en laissant séjourner pendant plusieurs années de

l'acide sulfurique dans une bouteille ordinaire : cet acide forme des sulfates avec les bases du verre, et finit quelquefois par percer la bouteille.

Le verre à bouteilles trop chargé d'alumine est attaqué très-facilement par les acides, et souvent même par le bitartrate de potasse contenu dans les vins.

L'acide fluorhydrique attaque tous les verres et produit avec la silice du fluorure de silicium gazeux.

COMPOSITION DU VERRE.

Le verre prend des noms différents suivant la nature des bases qui entrent dans sa composition.

Cette différence dans la composition et les propriétés des verres, les divise naturellement en deux groupes : les *verres ordinaires* et le *cristal.*

Verres ordinaires. — On peut distinguer quatre espèces de verres ordinaires.

1° *Verre à vitres.* — Silicate de soude et de chaux.

On emploie dans cette fabrication les doses suivantes :

Sable	100
Sulfate de soude	44
Charbon en poudre	9
Chaux éteinte	6
Rognures de verre	20 à 100

2° et 3° *Verre de Bohême.* — *Crown-glass.* — Silicate de potasse et de chaux.

D'après M. Péligot la composition du verre de Bohême est la suivante :

Quartz pulvérisé	100
Chaux éteinte	17
Carbonate de potasse	32
Oxyde de manganèse	1
Arsenic blanc	3

Débris de verre, le tiers ou la moitié de la composition.

4° *Verre à bouteilles.* — Silicate de soude, de chaux, d'alumine et de fer.

Voici sa composition :

Sable jaune	100
Soude de varech	30 à 40
Charrées	160 à 170
Cendres neuves	30 à 40
Argile jaune	80 à 100
Calcin	100

Verres à base de plomb. — On peut distinguer quatre espèces de verres à base de plomb :

1° *Cristal ordinaire.* — Silicate de potasse et de plomb obtenu en fondant ensemble :

Sable fin...	300
Minium...	200
Carbonate de potasse...	100

2° *Flint-glass.* — Silicate de potasse et de plomb, plus riche en oxyde de plomb que le cristal.

3° *Strass.* — Silicate de potasse et de plomb, encore plus riche en oxyde de plomb que le flint-glass.

4° *Émail.* — Silicate, stannate ou antimoniate de potasse ou de soude et de plomb.

FABRICATION DU VERRE.

Les matières qui entrent dans la fabrication du verre sont ordinairement la silice, les carbonates de soude ou de potasse, le sulfate de soude, le carbonate de chaux et le minium. On a proposé aussi l'emploi du sulfate de baryte, des laves volcaniques et du feldspath.

La silice décompose, sous l'influence de la chaleur, les carbonates alcalins et calcaires, et forme avec leurs bases des silicates doubles fusibles.

Le carbonate de soude peut être remplacé dans la fabrication du verre par le sulfate de soude, qui est d'un prix moins élevé. Le sulfate de soude, ne pouvant être décomposé par la silice qu'à une température qui déterminerait promptement l'altération du creuset, on mélange le sulfate de soude avec une certaine quantité de charbon qui s'empare d'une partie de l'oxygène de l'acide sulfurique, et facilite la formation du silicate de soude. On emploie en général 1 partie de charbon pour 17 parties de sulfate de soude (Pelouze).

La forme des fours employés pour la fabrication du verre est assez variable; nous donnons dans la figure 106 le dessin d'un



Fig. 106.

four qui sert à fabriquer le verre à vitres. *d* représente la grille sur laquelle est placé le combustible. La matière est introduite dans les creusets ou pots de terre réfractaire *a, a* : *c* et *b* représentent des fours latéraux, appelés *arches*, dans lesquels la matière est exposée à une calcination préalable appelée *fritte* : les

creusets sont en outre chauffés dans ces arches en *b* avant d'être introduits dans le four principal.

La plupart des objets de verre sont façonnés par voie de soufflage. L'ouvrier prend dans le creuset une masse de verre fondu à l'aide d'une canne (tube de fer semblable à un canon de fusil). Il souffle dans cette canne de manière à dilater la masse de verre qui reste à l'état pâteux ; en imprimant à la canne différents mouvements et en s'aidant de quelques outils fort simples, il donne au verre toutes les formes possibles.

Pour obtenir le verre en feuilles, ou verre à vitres, on souffle d'abord un manchon cylindrique, qui est ensuite fendu suivant son arête et étendu sur la sole d'un four.

Les glaces sont fabriquées par un procédé tout différent. On coule le verre fondu sur une table de bronze en même temps qu'on l'étale avec un rouleau. Les glaces sont ensuite soumises au polissage.

VERRES COLORÉS.

Les substances que l'on emploie pour colorer le verre ou le cristal sont en général des oxydes métalliques très-purs que l'on prépare spécialement pour cet usage.

Les verres colorés, étant destinés, pour la plus grande partie, à être *doublés*, c'est-à-dire à être superposés les uns sur les autres, doivent se dilater également sous l'influence de la chaleur; on ne peut atteindre ce résultat que par tâtonnement. Les oxydes que l'on emploie pour colorer les verres doivent toujours être essayés avec un verre ordinaire et avec un verre plombeux.

Les principales couleurs sont produites par les corps suivants :

Bleu saphir. — Oxyde de cobalt.

Bleu céleste. — Deutoxyde de cuivre.

Rouge-pourpre. — Protoxyde de cuivre.

Vert. — Oxyde de chrome.

Jaune-serin. — Urane.

Violet. — Peroxyde de manganèse.

Rouge ou rose. — Or.

Jaune. — Chlorure d'argent. Charbon en poudre.

(*) ANALYSE DES VERRES ET DES POTERIES.

Nous supposerons que le verre à analyser contient de la silice, de l'alumine, de la chaux, de l'oxyde de fer, de la potasse et de la soude.

On pèse 5 grammes de verre réduit préalablement en poudre fine, on les fond au creuset de platine avec 25 grammes de carbonate de soude ; le produit de cette calcination est traité par l'acide chlorhydrique qui dissout tous les oxydes et même la silice.

La liqueur est évaporée à siccité, et le résidu est chauffé à 200

ou 300°; la silice, qui était d'abord soluble dans l'acide chlorhydrique, devient insoluble ; on reprend la matière par de l'eau acidulée, qui dissout les oxydes et laisse pure la silice, qui est lavée avec soin, puis desséchée et pesée.

La liqueur d'où l'on a séparé la silice est traitée par un excès d'ammoniaque ; il se forme un précipité d'alumine et d'oxyde de fer; la chaux reste en dissolution à l'état de chlorure de calcium; au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, on la précipite à l'état d'oxalate de chaux insoluble : ce sel calciné avec de l'acide sulfurique se transforme en sulfate de chaux, dont le poids fait connaître la quantité de chaux que contenait le verre.

Pour déterminer la proportion d'oxyde de fer et d'alumine, on fait bouillir le précipité formé par l'ammoniaque, avec un excès de potasse, qui dissout l'alumine et laisse le peroxyde de fer dont on détermine le poids. L'aluminate de potasse, qui reste en dissolution dans la potasse, est décomposé par l'acide chlorhydrique ; la liqueur est traitée par le carbonate d'ammoniaque qui précipite l'alumine pure.

On a dosé ainsi la silice, l'alumine, l'oxyde de fer et la chaux contenus dans le verre. Il reste à trouver la proportion de potasse et de soude.

On réduit en poudre 5 grammes de verre, et on les traite dans une capsule de platine par l'acide fluorhydrique, qui forme avec la silice du fluorure de silicium gazeux, et rend le verre attaquable par les acides. La masse est évaporée à siccité avec de l'acide sulfurique. On reprend le résidu par l'acide sulfurique étendu qui dissout la potasse, la soude, l'alumine, l'oxyde de fer et des traces de chaux. On précipite les trois dernières bases par le carbonate d'ammoniaque, et la liqueur évaporée à sec et calcinée légèrement, donne le poids des deux sulfates de potasse et de soude. Ces deux sels sont repris par l'eau et transformés en chlorures au moyen du chlorure de baryum ; leur dissolution concentrée est traitée par le chlorure de platine en présence de l'alcool ; la potasse se précipite seule à l'état de chlorure double de platine et de potassium : ce composé correspond à une quantité de potasse qu'il est facile de calculer. Connaissant le poids de la potasse, on a par différence celui de la soude.

Lorsque le verre contient de l'oxyde de plomb, on le traite, comme précédemment, par le carbonate de soude ; le résidu est repris par l'acide azotique ; la liqueur est évaporée à sec, afin de rendre la silice insoluble ; on reprend par l'eau, et l'on fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'acide sulfhydrique qui précipite le plomb à l'état de sulfure que l'on transforme en sulfate de plomb par l'acide azotique. Le poids de ce sel fait connaître la proportion d'oxyde de plomb.

La même méthode d'analyse s'emploie pour les diverses poteries, car elles sont formées des mêmes éléments que les verres, mais en proportions différentes.

(*) GÉNÉRALITÉS SUR LES POTERIES.

On donne le nom de *poteries* aux différents objets fabriqués avec des argiles et soumis ensuite à l'action du feu.

L'argile, que nous avons considérée précédemment comme un silicate d'alumine, forme la base de toutes les pâtes céramiques. Toutefois, les poteries ne se fabriquent pas avec l'argile seule, qui, lorsqu'on la calcine, se fendille irrégulièrement et éprouve un retrait considérable.

Pour obtenir les pâtes céramiques, on ajoute à l'argile une matière que l'on nomme *dégraissante*, et qui forme, en s'unissant à l'argile sous l'influence de la chaleur, un mélange homogène pouvant, comme le grès et la porcelaine, éprouver au feu un retrait régulier et une sorte de demi-fusion.

Toute pâte céramique se compose donc d'une substance argileuse plastique et d'une substance dégraissante.

Les principales matières plastiques sont : les argiles, les marnes, la magnésie (silicate de magnésie), le kaolin, les talcs.

Les matières non plastiques ou dégraissantes sont : le silex, les sables, le quartz, le feldspath, la craie, les os calcinés, le sulfate de baryte.

La nature et les proportions des bases qui entrent dans la composition d'une pâte céramique ont une grande influence sur les qualités d'une poterie.

La silice unie à l'alumine pure formerait le type d'une pâte complétement infusible, qui conviendrait à la fabrication des briques réfractaires.

La chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, ajoutés à la silice et à l'alumine, produisent une pâte qui, par la chaleur, peut éprouver une sorte de *fritte*, une demi-fusion.

La potasse et la soude donnent à la pâte de la fusibilité et la rendent propre à la fabrication de la porcelaine en rapprochant sa composition de celle des verres.

PRÉPARATION DES PATES.

La préparation des différentes poteries fines se compose d'une série d'opérations que nous décrirons sommairement.

Lavage. — Les argiles sont ordinairement mélangées avec des cailloux et des substances siliceuses qui nuiraient à la fabrication. On les enlève en mettant l'argile en suspension dans l'eau.

Les cailloux, ayant une densité supérieure à celle de l'argile, tombent immédiatement au fond de l'eau, qui, décantée rapidement, laisse déposer par le repos de l'argile pure.

Broyage. — Les substances qui entrent dans la composition

des pâtes céramiques, telles que le quartz, le silex, le feldspath, sont souvent très-dures.

Pour les réduire en poudre, on les broie à la meule, après les avoir rendues plus friables en les faisant rougir et les refroidissant subitement par une immersion dans l'eau froide.

Mélange intime des matières. — Lorsque les éléments des pâtes céramiques sont amenés à l'état de ténuité voulue, on en opère le mélange par l'intermédiaire de l'eau. Les matières doivent être prises à l'état de bouillie claire ; une trop grande quantité d'eau déterminerait la séparation des matières solides suivant l'ordre des densités.

Le mélange une fois formé n'est pas maniable et ne peut être abandonné à lui-même, car les substances qui le composent, étant d'inégale densité, pourraient se séparer.

L'opération qui enlève à la pâte son excès d'humidité porte le nom de *ressuage* ou *raffermissement des pâtes* : on l'exécute en exposant la pâte à l'air, ou en la plaçant dans des caisses de plâtre poreuses ou dans des cuves de terre cuite légèrement chauffées.

La pâte amenée par le ressuage à une fermeté suffisante pour être travaillée a besoin d'être pétrie, battue, maniée, pour acquérir l'homogénéité convenable. L'opération du *pétrissage*, essentielle pour la plupart des pâtes, est exécutée par un ouvrier qui marche pieds nus sur une aire de bois ou de pierre, et qui pétrit la pâte en piétinant du centre à la circonférence : elle prend alors le nom de *marchage*.

Dans la fabrication des poteries communes, telle que celle des briques, des tuiles, de la faïence commune, etc., on emploie la pâte dès qu'elle a subi les préparations précédentes ; mais, pour la fabrication des poteries fines, on soumet la pâte à une façon préparatoire qui porte le nom d'*ébauchage*, et ensuite au *battage* et au *coupage*.

Une dernière opération contribue à donner à la pâte céramique une homogénéité parfaite ; elle consiste à abandonner pendant plusieurs mois la pâte dans des caves humides : on l'appelle *pourriture des pâtes*.

Ce séjour dans un lieu humide fait éprouver aux matières organiques contenues dans la pâte une sorte de putréfaction, les noircit et détermine probablement dans la masse un dégagement de gaz qui rend le mélange plus homogène. Nous devons dire cependant que l'utilité de la pourriture des pâtes n'est pas parfaitement établie ; il arrive souvent dans les fabriques de porcelaine, par suite de nécessités de fabrication, qu'on est obligé d'employer les pâtes peu de temps après leur préparation ; on a reconnu que les objets fabriqués avec cette pâte nouvelle ne sont pas plus défectueux que ceux qu'on a façonnés avec la pâte ancienne.

Lorsque la pâte céramique est préparée, on procède à la *façon*.

Nous ne décrirons pas ici les procédés qui sont employés pour façonner les pièces. Nous dirons seulement que la façon se donne

soit en plaçant la pâte humide sur un tour à potier qui est mis en mouvement à l'aide du pied, et en façonnant la pièce avec les mains ; c'est ce que l'on nomme l'*ébauchage ;* soit en appliquant la pâte dans des moules poreux qui sont ordinairement de plâtre ; cette opération porte le nom de *moulage*. On façonne aussi les pièces à l'aide du *coulage*, qui consiste à couler dans un moule poreux une pâte en consistance de bouillie très-claire ; le moule absorbant l'eau rapidement, il se forme sur ses parois un dépôt dont on augmente l'épaisseur en faisant écouler l'excès de pâte liquide et remplissant de nouveau le moule.

Les pièces ébauchées sont souvent *tournassées*, c'est-à-dire terminées sur le tour à l'aide d'outils tranchants, quand la pâte s'est suffisamment raffermie par un commencement de dessiccation.

VERNIS.

Lorsque les pièces sont façonnées et séchées avec soin, tantôt on les passe immédiatement au four pour leur donner une demi-cuisson ou une cuisson complète ; tantôt, avant toute cuisson ou après la demi-cuisson, on les recouvre d'un enduit vitreux, qui se nomme *émail, vernis, couverte*, et qui est destiné à rendre les poteries imperméables aux liquides, à leur donner une surface lisse, souvent aussi à masquer leur couleur rougeâtre, et à leur donner des teintes agréables à l'œil.

Un bon vernis doit s'étendre uniformément à la surface de la poterie, sans pénétrer trop avant ; sinon il s'effacerait et deviendrait ce qu'on appelle un vernis *terne, desséché, ressuyé*.

Le degré de fusibilité d'un vernis doit être approprié à la nature de la pâte ; trop d'infusibilité l'empêche de s'étendre.

Une des conditions les plus importantes et aussi la plus difficile à remplir dans l'application d'un vernis est de mettre sa dilatation en rapport avec celle de la pâte, sans quoi le vernis se fendille et forme ce que l'on appelle des *tressaillures*. Ces tressaillures nuisent beaucoup aux bonnes qualités de la poterie, surtout lorsque la pâte est poreuse : elles permettent les infiltrations de liquides et de substances grasses. Cependant, lorsque les tressaillures sont disposées symétriquement comme dans certaines porcelaines de Chine, elles donnent du prix aux pièces qui portent alors le nom de *porcelaines truitées*.

Les principales matières qu'on fait entrer dans la composition des vernis sont le feldspath, les ponces, le sel marin, les alcalis, l'acide borique, le phosphate de chaux, le sulfate de baryte, les silicates de plomb, l'acide stannique, les sulfates métalliques, les oxydes de plomb, de manganèse, de fer, de cuivre.

Les vernis transparents sont produits par des corps alcalins et vitreux, par le feldspath, l'oxyde de plomb. Les vernis opaques s'obtiennent au moyen de l'acide stannique, ou du phosphate de chaux. Les vernis colorés se font avec les oxydes et les sulfures métalliques.

On applique les vernis de différentes manières : lorsque les

pâtes sont encore poreuses, on les vernit en les plongeant dans de l'eau qui tient en suspension la couverte réduite en poudre fine. Si la pâte a été cuite, on pose les vernis par *arrosement ou aspersion.*

Quelquefois on applique le vernis par volatilisation, en dégageant dans le four une vapeur saline ou métallique, comme le sel marin, qui, s'étendant sur les pièces portées à l'incandescence, est décomposé par l'action de la silice et de la vapeur d'eau, et forme du silicate de soude qui vitrifie leur surface.

Souvent le vernis se cuit à la même température que la pâte, comme dans les poteries communes ; mais souvent aussi le vernis doit être cuit à une température beaucoup plus basse que la pâte ; ce qui nécessite deux cuissons successives. On commence par faire cuire complétement la pâte, et on la transforme en ce qu'on appelle un *biscuit* ; on cuit en second lieu le vernis que l'on applique sur le biscuit par arrosement ou aspersion.

Cuisson des poteries. — La cuisson des poteries a pour effet de leur donner assez de solidité pour qu'on puisse les manier sans les briser ; de plus elle les rend souvent imperméables aux liquides.

L'échelle des températures de cuisson est très-étendue ; elle va depuis 50° du thermomètre centigrade jusqu'à 140° du pyromètre de Wedgwood, c'est-à-dire au point de la fusion de la fonte, ce qui correspond au rouge blanc.

La forme des fours à cuire les poteries est variable ; cependant, pour les poteries fines, telles que la porcelaine, la faïence, on a généralement adopté les *fours à alandier*, ainsi appelés du nom des foyers, ordinairement au nombre de quatre, qui sont placés à leur base.

La figure 107 représente un four à porcelaine : le premier degré de cuisson, le *dégourdi*, se donne dans le premier étage *c* ; la cuisson définitive, le *grand feu*, se donne dans les deux étages inférieurs *b*, *a*.

On donne le nom d'*encastage* à l'opération qui met les pièces en état de subir, sans être déformées, l'action du feu de cuisson. Pour encaster, on place les pièces dans des espèces de supports ou étuis, nommés *cazettes* ou *gazettes*, qui sont fabriqués avec une terre réfractaire, moins fusible que la pâte céramique. La manière d'encaster les poteries varie suivant leur espèce. Lorsque les poteries sont recouvertes d'un vernis qui doit se vitrifier par le feu, on les fait porter par les points les plus petits et les moins nombreux possible. Le fond des cazettes est toujours couvert de sable, pour que les pièces ne puissent pas y adhérer.

Les combustibles employés pour la cuisson des poteries sont les bois, la houille et la tourbe. Les combustibles destinés aux fours à poterie doivent brûler avec flamme. Le bois est le plus généralement adopté pour les poteries fines.

Pour juger de la température d'un four à poterie, on introduit dans son intérieur de petites pièces nommées *montres*, qui sont de même nature que les poteries que l'on veut cuire.

On retire de temps en temps les montres qui indiquent, par les modifications qu'elles ont éprouvées, l'état de cuisson de la pâte.

L'action du feu produit sur les pâtes céramiques les changements suivants : l'eau est d'abord chassée des pâtes céramiques sous l'influence de la chaleur. Lorsque le grain de la pâte est grossier et que la température n'est pas assez élevée pour déterminer un commencement de vitrification, les pièces restent poreuses et très-perméables : c'est ainsi que l'on fabrique les vases servant à rafraîchir l'eau, que l'on nomme *alcarazas*. Si la composition des pâtes permet aux molécules de se rapprocher les unes des autres par la cuisson, les poteries éprouvent alors une diminution de volume qui porte le nom de *retraite*.

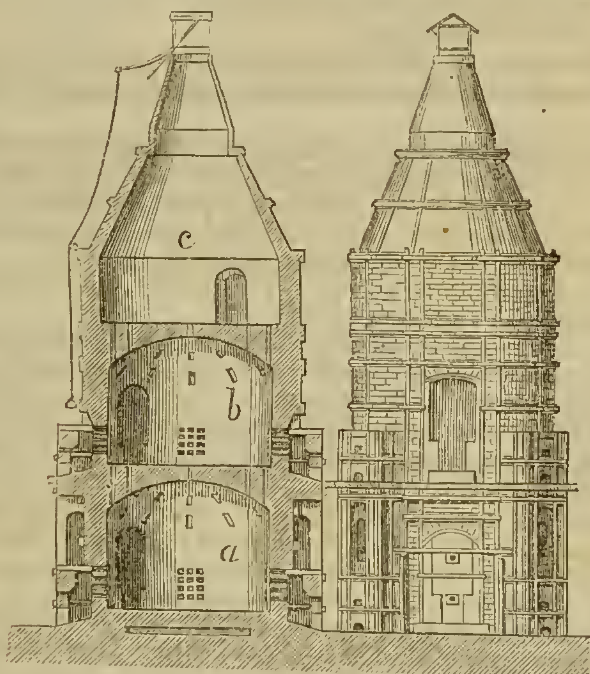


Fig. 107.

La retraite est différente selon la température de cuisson, la nature des pâtes et le mode de fabrication ; elle varie depuis un douzième jusqu'à un cinquième en dimension linéaire. La retraite n'est pas la même dans toutes les dimensions ; elle est ordinairement plus grande dans le sens vertical que dans le sens horizontal.

Le calcul de la retraite qu'une pièce doit éprouver pendant la cuisson, pour qu'elle ne perde rien de l'élégance et de la régularité de sa forme, est un des points les plus délicats de l'art du potier.

DÉCORATION DES POTERIES.

Les matières que l'on emploie pour décorer les poteries peuvent être divisées en quatre classes:

1° Les couleurs vitrifiables proprement dites;

2° Les engobes, qui sont des matières terreuses fixées par un fondant vitreux;

3° Les métaux à l'état métallique;

4° Les lustres métalliques.

Les substances vitrifiables qui servent à décorer les poteries doivent remplir plusieurs conditions indispensables. Elles doivent:

1° Être fusibles et inaltérables à une température rouge, ce qui exclut toute matière se volatilisant et se décomposant par la chaleur et par conséquent tous les corps organiques;

2° Adhérer fortement aux corps sur lesquels on les applique;

3° Conserver un aspect vitreux après la cuisson;

4° Être inattaquables par l'air, l'humidité et les gaz qui peuvent exister dans l'atmosphère;

5° Être en rapport de dilatabilité avec les différentes poteries;

6° Être plus fusibles que les poteries elles-mêmes et assez dures pour résister au frottement.

Les fondants sont des matières vitrifiables incolores qu'on ajoute aux oxydes métalliques et aux métaux pour les faire adhérer aux poteries.

Les matières qui entrent dans la composition des fondants sont: le sable, le feldspath, le borax ou bien l'acide borique, le nitre, le carbonate de potasse, le carbonate de soude, le minium, la litharge, l'oxyde ou le sous-azotate de bismuth.

Dans la décoration des poteries, on distingue d'une part la coloration de la pâte, et de l'autre l'application de couleurs vitrifiables à la surface sur le vernis.

Lorsqu'on se propose de colorer la pâte, la couleur doit résister à la température de cuisson de la poterie, sans éprouver d'altération; aussi la pâte des poteries qui se cuisent à une température très-élevée, comme la porcelaine dure, n'admet-elle qu'un nombre de couleurs très-limité.

Lorsqu'au contraire on donne de la fusibilité à la pâte par l'addition de substances vitrifiables, comme pour la porcelaine tendre et le grès cérame, la pâte peut recevoir des colorations assez variées.

Les couleurs pouvant résister sans altération à la température nécessaire pour cuire les vernis, les émaux ou couvertes de poteries se nomment *couleurs de grand feu*. Celles qui ne peuvent supporter une température aussi élevée sans s'altérer sont appelées *couleurs de moufle* ou *de réverbère*.

Les couleurs de grand feu ne sont pas nombreuses. Pour les porcelaines dures, on ne connait que le bleu de cobalt, le vert de chrome, les bruns de fer, de manganèse et de chromate de fer, les jaunes obtenus avec l'oxyde de titane, les noirs d'urane.

Pour la porcelaine tendre, on emploie les violets, rouges et bruns de manganèse, de cuivre et de fer; pour les faïences fines et communes, les jaunes d'antimoine, les bruns de manganèse, les bleus de cuivre et les verts de chrome.

Le nombre des couleurs de moufle est au contraire considérable ; on emploie à la manufacture de Sèvres plus de soixante-quinze compositions différentes. Ces couleurs sont finement broyées avec de l'essence de lavande ou de térébenthine épaissie à l'air et appliquée ensuite sur la poterie que l'on cuit au fourneau à moufle.

La peinture sur porcelaine se fait en général à deux feux : on cuit d'abord l'ébauche ; on la retouche et on la cuit de nouveau.

Nous croyons inutile de donner ici la composition de toutes les couleurs de moufle; nous dirons seulement quels sont les corps qui forment la base des principales couleurs.

Bleu. — Oxyde de cobalt.

Rouge. — Protoxyde de cuivre, pourpre de Cassius, peroxyde de fer.

Vert. — Oxyde de chrome, bi-oxyde de cuivre, mélange d'oxyde de cobalt, d'acide antimonieux et d'oxyde de plomb.

Jaune. — Oxyde d'uranium, chromate de plomb ; certaines combinaisons d'argent, sous-sulfate de fer, mélange d'antimoniate d'antimoine et d'oxyde de plomb ; oxyde de titane.

Violet. — Oxyde de manganèse, pourpre de Cassius.

Noir. — Mélange d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse et d'oxyde de cobalt.

Blanc. — Émail ordinaire.

On dore la porcelaine en appliquant au pinceau un mélange d'or très-divisé et de sous-azotate de bismuth qui sert de fondant. L'or est obtenu en précipitant le perchlorure d'or par le sulfate de protoxyde de fer ou l'azotate de protoxyde de mercure. Les métaux passés au feu perdent une partie de leur éclat; l'or devient mat. On lui rend son poli en le frottant avec un corps dur. Cette opération porte le nom de *brunissage*. On ébauche avec un brunissoir d'agate, et l'on finit avec un brunissoir d'hématite.

MORTIERS A CHAUX NON HYDRAULIQUES OU MORTIERS ORDINAIRES.

On donne le nom de *mortiers* aux matières destinées à lier entre eux les matériaux employés dans les constructions.

Les mortiers ordinaires sont des mélanges de chaux et de sable quartzeux grossier : exposés à l'air pendant un certain temps, ils acquièrent une grande dureté, et servent à lier les matériaux irréguliers employés dans les constructions.

La dureté que prennent ces mortiers ne peut être attribuée à la combinaison de la silice avec la chaux, comme on l'a cru à une certaine époque. En effet, si l'on traite par un acide un mortier qui s'est solidifié, on n'obtient jamais de silice gélatineuse, ce qui aurait lieu, si la silice était entrée en combinaison avec la chaux. Ces mortiers se solidifient parce que l'eau en excès s'évapore ou est absorbée par la pierre, et parce que l'acide carbonique de l'air forme du carbonate de chaux et une combinaison d'hydrate et de carbonate de chaux.

Pour qu'un mortier agrége suffisamment les matériaux, il faut que la combinaison de la chaux et de l'acide carbonique se fasse lentement. Un mortier ne doit donc pas se dessécher trop vite; aussi a-t-on remarqué que les mortiers employés dans l'arrière-saison sont de meilleure qualité que ceux qui sont appliqués en été.

La nature du sable qu'on emploie, et surtout la grosseur et la rugosité du grain, la quantité d'eau qu'on incorpore dans la masse, exercent une grande influence sur la solidification des mortiers ordinaires.

La masse entière du mortier que l'on emploie dans les constructions n'éprouve jamais une solidification complète. On s'est assuré que les parties du mortier qui sont placées dans l'intérieur des murs sont souvent dans l'état d'humidité où elles se trouvaient lors de leur application, les couches extérieures solides préservant les couches intérieures de la dessiccation.

CHAUX ET MORTIERS HYDRAULIQUES.

On sait qu'en soumettant à la calcination un calcaire pur, on obtient de la chaux qui, mise en contact avec l'eau, s'hydrate et foisonne considérablement. Cette chaux est appelée *chaux grasse*, ou *chaux aérienne*. Les mortiers ordinaires, qui sont faits avec cette chaux, se solidifient quand ils sont exposés à l'air, mais ils se désagrégent complétement lorsqu'on les met en contact avec l'eau.

Lorsque les calcaires sont mélangés à une forte proportion de magnésie, d'oxyde de fer ou de sable quartzeux, et qu'ils ne renferment que peu d'argile, ils donnent une chaux qui produit peu de chaleur quand on la met dans l'eau, et dont le foisonnement est presque nul; on donne à cette chaux le nom de *chaux maigre non hydraulique* : elle se durcit à l'air au bout d'un certain temps.

Mais si les calcaires contiennent une certaine quantité d'argile, 20 à 25 pour 100 de leur poids, ils produisent, par la calcination, une chaux d'une tout autre nature, qui ne se délite que lentement dans l'eau et que l'on nomme *chaux hydraulique*. Dans cette calcination avec l'argile, la chaux acquiert une propriété nouvelle, dont l'art des constructions tire un grand parti; mise en contact avec l'eau, elle forme d'abord une pâte courte, et

prend bientôt une dureté qui la rend comparable aux calcaires les plus résistants.

Les bonnes qualités d'une chaux hydraulique dépendent de la proportion d'argile que contient le calcaire qui la produit.

Les pierres à chaux *moyennement hydraulique* renferment 18 centièmes d'argile, et donnent une chaux qui se durcit après quinze ou vingt jours d'immersion.

Les calcaires à chaux *hydraulique* contiennent 26 centièmes d'argile ; la chaux qu'ils produisent se prend en huit jours.

Les pierres à chaux *éminemment hydraulique* contiennent 30 centièmes d'argile ; la chaux qu'elles forment se prend du troisième au quatrième jour.

Lorsque la proportion d'argile s'élève dans les calcaires jusqu'à 30 ou 40 pour 100, la chaux prend le nom de *ciment romain*. Un bon ciment romain acquiert souvent, après une immersion d'un quart d'heure, la dureté de la pierre. (Vicat.)

THÉORIE DU DURCISSEMENT DE LA CHAUX HYDRAULIQUE.

La théorie du durcissement des chaux hydrauliques repose sur les considérations suivantes :

L'état de la silice que contient un calcaire exerce une grande influence sur les propriétés de la chaux que ce calcaire peut produire. En effet, la silice en gelée, calcinée avec du carbonate de chaux, donne une chaux hydraulique de bonne qualité. Le cristal de roche, au contraire, réduit en poudre et calciné avec du carbonate de chaux, produit une chaux maigre qui n'est nullement hydraulique. La silice, telle qu'elle se trouve dans l'argile, est dans un état favorable à la production des chaux hydrauliques.

Les meilleures chaux hydrauliques contiennent de la silice, de la chaux et de la magnésie ou de l'alumine.

La solidification d'une chaux hydraulique doit être attribuée à la formation d'un silicate d'alumine et de chaux, ou de magnésie et de chaux, qui se combine avec l'eau et produit un hydrate excessivement dur et insoluble dans l'eau. Le durcissement de la chaux hydraulique peut donc être comparé à celui du plâtre cuit, qui se combine aussi avec l'eau pour former un hydrate solide.

On doit avoir soin, en préparant une chaux hydraulique, de ne pas calciner le calcaire à une température trop élevée ; le silicate double éprouverait dans ce cas une sorte de *fritte*, ne s'hydraterait plus par l'action de l'eau et donnerait une chaux maigre non hydraulique.

Certaines matières, bien différentes des chaux hydrauliques par leur composition, se combinent lentement avec l'eau et durcissent dans les mêmes circonstances que les chaux hydrauliques. Ainsi, la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie), calcinée modérément, peut donner une chaux hydraulique, et le carbonate de chaux calciné incomplétement, que

l'on appelle, dans la fabrication, de la chaux *incuite*, possèdent aussi les propriétés hydrauliques. (M. Vicat, M. Berthier.)

La plupart des calcaires des diverses époques géologiques contiennent de la potasse et de la soude et les calcaires hydrauliques en contiennent une plus forte proportion que les calcaires à chaux grasse. L'effet principal de ces alcalis serait de transporter une certaine portion de la silice sur la chaux et de donner naissance à des silicates avides de prendre l'eau pour ne conserver ensuite que l'eau nécessaire à leur composition d'hydrate et se solidifier. (M. Kulmann.)

CIMENT ROMAIN.

Le ciment romain s'obtient en calcinant certains calcaires très-argileux. Il acquiert une excessive dureté au bout de quelques minutes quand on le gâche avec de l'eau après l'avoir pulvérisé, et cette dureté persiste à l'air ou sous l'eau. Cette propriété si remarquable suffit pour faire distinguer ce ciment des autres variétés de chaux hydrauliques.

Le ciment romain a été fabriqué pour la première fois à Londres en 1796, en calcinant un calcaire qui contenait 30 pour 100 d'argile.

Plus tard, on démontra que des galets venant de Boulogne offraient beaucoup d'analogie avec le calcaire à ciment romain, et M. Lacordaire, ingénieur des mines, trouva en Bourgogne un ciment qui ne le cède en rien au ciment romain pour la dureté et la résistance.

CHAUX HYDRAULIQUE ARTIFICIELLE.

M. Vicat a été amené par ses travaux sur la chaux hydraulique à créer la fabrication de la chaux hydraulique artificielle. D'après cet habile ingénieur, des chaux hydrauliques artificielles peuvent être obtenues en calcinant des mélanges de carbonate de chaux et d'argile.

On prépare la chaux hydraulique artificielle, dans les environs de Paris, en délayant dans de l'eau un mélange de 1 partie d'argile de Passy et de 4 parties de craie ; ces matières sont mêlées par une meule verticale qui tourne dans une auge circulaire; on en forme une bouillie qu'on laisse ensuite écouler dans des bassins de maçonnerie. Il se produit bientôt un dépôt avec lequel on forme de petites briques qui sont d'abord séchées à l'air et ensuite soumises à une calcination modérée. La chaux hydraulique ainsi préparée ne foisonne que des deux tiers de son volume quand on la met en contact avec l'eau, tandis que la chaux grasse triple de volume dans les mêmes conditions ; elle se dissout complétement dans les acides comme les meilleures chaux hydrauliques naturelles.

MORTIERS HYDRAULIQUES.

Les mortiers hydrauliques sont des mélanges de chaux et de différentes matières qui jouissent de la propriété de se solidifier comme les chaux hydrauliques quand on les met en contact avec l'eau.

Certains corps solides, mélangés avec les chaux hydrauliques, n'exercent qu'une faible influence sur leur solidification; d'autres, au contraire, ont la propriété d'améliorer les chaux moyennement hydrauliques, et peuvent même, dans certains cas, rendre hydrauliques les chaux grasses ordinaires.

Les substances que l'on mélange aux différentes chaux dans la confection des mortiers peuvent donc être divisées en *matières inertes* et *matières énergiques*.

Les matières inertes sont les cailloux, les sables, etc.; mélangées à la chaux grasse, elles ne modifient en rien son action sur l'eau. Cependant le sable ajouté aux chaux hydrauliques peut en augmenter la cohésion. (M. Vicat.)

Certaines matières énergiques peuvent donner des mortiers hydrauliques quand on les mélange avec la chaux grasse; parmi ces matières, il faut placer en première ligne les produits volcaniques qui portent le nom de *pouzzolanes*.

Les pouzzolanes, qui furent découvertes par les Romains près du Vésuve, aux environs de Pouzzoles, possèdent la propriété de se combiner lentement sous l'influence de l'eau avec la chaux grasse et de former ainsi d'excellents mortiers hydrauliques. Les anciennes constructions romaines doivent leur solidité à l'emploi des mortiers formés de chaux et de pouzzolanes.

Les substances pseudo-volcaniques, telles que les matières résultant des houillères embrasées, les argiles cuites, les tripolis, les laves, se comportent en présence de la chaux grasse comme les pouzzolanes. Certains produits artificiels peuvent aussi rendre hydraulique la chaux grasse : ce sont les débris de tuiles, de briques, de poteries, de grès, etc.

Les pouzzolanes jouissent de la propriété curieuse d'absorber la chaux tenue en dissolution dans l'eau, et l'on peut dire d'une manière générale qu'une pouzzolane est d'autant plus énergique qu'elle absorbe plus de chaux. Les pouzzolanes qui conviennent le mieux à la confection des mortiers hydrauliques se laissent facilement attaquer par l'acide sulfurique.

M. Fremy, dans un travail récent, a voulu également déterminer l'état de la chaux qui convient le mieux à l'action pouzzolanique.

Ses expériences ont démontré d'abord que le composé qui se forme en hydratant la chaux avec précaution, et qui est représenté par la formule CaO,HO, est celui qui, sous l'influence de l'eau, se combine aux pouzzolanes avec le plus de facilité.

Il a constaté en outre que les véritables pouzzolanes, c'est-à-dire celles qui contractent à froid avec l'hydrate de chaux une

combinaison durcissant dans l'eau, sont beaucoup plus rares qu'on ne le pense.

Les terres cuites, les substances volcaniques, les argiles plus ou moins calcinées que l'on considère généralement comme des pouzzolanes, ne doivent pas être comprises dans cette classe de corps, et à quelques exceptions près ne durcissent pas dans leur contact avec l'hydrate de chaux.

Les substances réellement actives, les véritables pouzzolanes, sont les silicates de chaux simples ou multiples qui ne contiennent que 30 ou 40 pour 100 de silice, et qui sont assez basiques pour faire gelée avec les acides.

Comme les bons ciments hydrauliques contiennent précisément des silicates simples ou multiples excessivement basiques et faisant gelée avec les acides, l'auteur a donc été conduit à admettre que le rôle de ces corps dans la prise des ciments était d'agir comme pouzzolanes et de se combiner sous l'influence de l'eau, à la chaux libre qui existe dans les ciments.

Ces observations sont complétement d'accord avec celles de M. Chevreul, dans lesquelles il a démontré que les pouzzolanes s'unissent à la chaux en raison d'un phénomène d'affinité capillaire.

Dans un travail important publié il y a quelques années par MM. Rivot et Chatoney, on trouve les observations suivantes sur quelques propriétés nouvelles des chaux et des ciments hydrauliques.

1° En calcinant au rouge sombre avec de la chaux de la silice qui se trouve même sous la modification qui constitue le quartz, on obtient un silicate de chaux ayant pour formule $SiO^3,3CaO$ qui se solidifie dans l'eau en produisant l'hydrate $SiO^3,3CaO,6HO$.

2° L'alumine calcinée avec de la chaux donne un aluminate $Al^2O^3,3CaO$ qui forme aussi dans son contact avec l'eau un hydrate représenté par la formule $Al^2O^3,3CaO,6HO$.

3° La solidification des chaux hydrauliques est due non-seulement à l'hydratation du silicate double de chaux et d'alumine, mais encore à la combinaison de l'eau avec le silicate et l'aluminate de chaux.

4° La magnésie calcinée avec la silice et l'alumine forme des silicates et des aluminates de magnésie qui se solidifient dans l'eau, comme les chaux hydrauliques ordinaires.

5° Le silex fonctionne comme une très-bonne pouzzolane lorsqu'on le mélange avec de la chaux grasse ; il se forme à froid un silicate de chaux $SiO^3,3CaO$ qui s'hydrate très-régulièrement.

6° Comme la prise d'une pouzzolane est due en général à l'hydratation d'un composé salin se formant à froid, qui peut être du silicate de chaux ou un silicate double de chaux et d'alumine, MM. Rivot et Chatoney conseillent, avant d'employer une pouzzolane, de la faire toujours digérer pendant deux ou trois mois avec de la chaux grasse humide, et de n'employer le mélange que lorsque la combinaison saline est opérée : on évi-

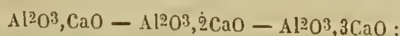
tera ainsi les mouvements qui résultent des combinaisons chimiques et qui s'opposent à la prise régulière du ciment.

M. Fremy, de son côté, est arrivé aux conclusions qui suivent sur l'hydraulicité des ciments.

Il n'admet pas, comme on le croit encore généralement, que la prise des ciments hydrauliques soit due à l'hydratation du silicate de chaux ou à celle du silicate double d'alumine et de chaux ; ces sels ne contractent pas de combinaison avec l'eau.

Pour lui, la prise d'un ciment hydraulique est le résultat de deux actions chimiques différentes : 1° de l'hydratation des aluminates de chaux; 2° de la réaction de l'hydrate de chaux sur le silicate de chaux et sur le silicate d'alumine et de chaux qui existent dans tous les ciments et agissent dans ce cas comme pouzzolanes.

La calcination d'un calcaire argileux ne donne lieu à un bon ciment hydraulique que quand les proportions d'argile et de chaux sont telles, qu'il puisse se former en premier lieu un aluminate de chaux représenté par une des formules suivantes :


$$Al^2O^3,CaO — Al^2O^3,2CaO — Al^2O^3,3CaO ;$$

en second lieu un silicate de chaux simple ou multiple très-basique, faisant gelée avec les acides, se rapprochant des formules suivantes :


$$SiO^3,2CaO — SiO^3,3CaO,$$

et en troisième lieu de la chaux libre pouvant agir sur les silicates pouzzolaniques précédents.

Dans un grand nombre de cas la composition chimique du calcaire argileux n'est pas la seule condition qui détermine la qualité du ciment, il faut encore que la réaction de la chaux sur l'argile s'opère aux températures les plus élevées. C'est en effet cette excessive chaleur qui produit les éléments hydrauliques du ciment dans les conditions de basicité qu'exige la prise dans l'eau et qui, en faisant fondre l'aluminate de chaux, lui donne toute son activité.

Béton. — On donne le nom de *béton* à des mélanges de mortier hydraulique et de petites pierres. Le béton, si utilement employé dans les constructions hydrauliques, permet d'entreprendre des travaux qui étaient considérés autrefois comme impraticables, et de produire dans certains cas un sol artificiel propre aux constructions. La composition du béton est ordinairement formée par 1 volume de mortier et 2 volumes de pierrailles; sa composition varie suivant les usages auxquels on le destine.

(*) ANALYSE DES CALCAIRES.

Nous avons dit précédemment que l'hydraulicité de la chaux dépend de la composition des calcaires que l'on emploie. Il est

donc important de déterminer, par l'analyse la composition des calcaires qu'on destine à la fabrication de la chaux hydraulique.

Pour analyser un calcaire, on en pèse environ 2 ou 3 grammes, que l'on dissout dans de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau ; la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, entrent en dissolution, tandis que l'argile et les substances siliceuses restent à l'état insoluble ; on jette ce résidu sur un filtre, on le lave et on le pèse. Cet essai bien simple suffit dans la plupart des cas, et indique la quantité d'argile que contient un calcaire. On peut aussi prévoir jusqu'à un certain point, quelles seront les propriétés de la chaux hydraulique qu'il donnera par la calcination.

Si l'on veut doser les autres corps contenus dans le calcaire, on ajoute dans la dissolution acide un excès d'ammoniaque qui précipite le peroxyde de fer dont on peut facilement déterminer le poids. La liqueur est mêlée à un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque, et traitée ensuite par l'oxalate d'ammoniaque, qui précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux ; ce sel est lavé et calciné avec un excès d'acide sulfurique ; le poids du sulfate de chaux donne la quantité de chaux contenue dans le calcaire. Enfin, pour doser la magnésie, on fait bouillir la liqueur avec du carbonate de potasse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque ; la magnésie se précipite à l'état de carbonate ; ce sel est lavé et pesé après calcination ; le résidu de cette calcination est de la magnésie pure.

(*) MANGANÈSE. Mn.

Équiv. = 343.75 ou 27.5

En 1774, Schèele entrevit ce métal dans certains minéraux manganifères. Quelque temps après, Gahn isola ce métal en réduisant par le charbon l'oxyde de manganèse. Tel est encore aujourd'hui le procédé que l'on suit pour sa préparation.

Propriétés. — Le manganèse est solide, dur, cassant, fixe et très-réfractaire ; sa couleur est grisâtre ; il ressemble à de la fonte blanche. Il a un faible éclat métallique, et se laisse attaquer par la lime ; sa densité est de 8,013. Il a beaucoup d'affinité pour l'oxygène ; il s'oxyde à l'air, en se recouvrant d'une rouille brune qui finit par se transformer en une poudre noire ; il décompose l'eau à la température ordinaire, en produisant un dégagement d'hydrogène qui devient beaucoup plus abondant à la températare de 100° ; lorsqu'on le manie entre les doigts humides, il exhale une odeur désagréable ayant quelque analogie avec celle du carbure d'hydrogène qui se forme dans l'action des acides sur la fonte de fer. On doit conserver le man-

ganèse dans l'huile de naphte, comme le potassium et le sodium, ou dans un tube de verre que l'on ferme à la lampe aux deux extrémités.

Préparation. — On obtient le manganèse en réduisant un oxyde de manganèse dans un *creuset brasqué;* on donne ce nom à un creuset ordinaire dont l'intérieur est revêtu d'une couche épaisse et fortement tassée de charbon en poudre.

Pour opérer cette réduction, on mêle avec de l'huile l'oxyde de manganèse provenant de la calcination du carbonate de manganèse, et l'on chauffe le mélange dans un creuset couvert, de manière à décomposer l'huile, qui laisse un résidu de charbon très-divisé et intimement mélangé à la masse ; on la triture une seconde fois avec de l'huile et l'on en forme une pâte qu'on divise en boulettes.

Ces boulettes sont placées dans un creuset brasqué qu'on achève de remplir avec du charbon en poudre, et on les chauffe pendant deux heures au feu de forge. Lorsque le creuset est refroidi, on y trouve un bouton de manganèse qui retient toujours une petite quantité de carbone; pour purifier le métal, on le fond dans un creuset de porcelaine avec une petite quantité de carbonate de manganèse.

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC L'OXYGÈNE

Les combinaisons du manganèse avec l'oxygène sont nombreuses ; on les représente par les formules suivantes :

Protoxyde	MnO ;
Oxyde rouge..................................	$Mn^3O^4 = MnO,Mn^2O^3 = (MnO^1\frac{1}{2})^3$;
Sesqui-oxyde..................................	$Mn^2O^3 = (MnO^1\frac{1}{2})^2$;
Bioxyde ou peroxyde..................................	MnO^2 ;
Acide manganique..................................	MnO^3 ;
Acide permanganique..................................	$Mn^2O^7 = (MnO^3\frac{1}{2})^2$.

PROTOXYDE DE MANGANÈSE. MnO.

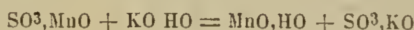
Équiv. = 443,75 ou 35,5.

Le protoxyde de manganèse est la base des principaux sels de manganèse. Lorsqu'il est anhydre, il est verdâtre ; cet oxyde est indécomposable par la chaleur. Il absorbe facilement l'oxygène et devient brun. Son affinité pour l'oxygène varie avec sa cohésion; quand il a été fortement calciné, il peut être conservé à l'air pendant longtemps sans s'oxyder.

Chauffé dans l'oxygène ou dans l'air, il se change en oxyde rouge de manganèse ; il se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégager de chlore : $MnO + ClH = ClMn + HO$.

A l'état d'hydrate, il est blanc et se transforme rapidement à l'air en sesqui-oxyde de manganèse, même à la température ordinaire ; les corps oxydants, tels que le chlore, opèrent immédiatement cette transformation, et peuvent même faire passer le protoxyde à l'état de peroxyde (M. Berthier).

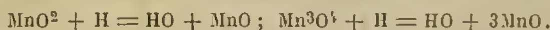
Préparation. — Pour préparer l'hydrate de protoxyde de manganèse, on décompose un sel de manganèse soluble par une dissolution de potasse ou de soude :



$$SO^3,MnO + KO\,HO = MnO,HO + SO^3,KO$$

Le protoxyde de manganèse anhydre s'obtient :

1° En réduisant un oxyde quelconque de manganèse par l'hydrogène. La désoxydation s'arrête toujours au protoxyde :



$$MnO^2 + H = HO + MnO\,;\quad Mn^3O^4 + H = HO + 3MnO.$$

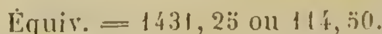
2° En calcinant du carbonate ou de l'oxalate de manganèse dans une atmosphère d'hydrogène.

3° On l'obtient encore en chauffant un mélange de chlorure de manganèse et de carbonate de soude avec un peu de sel ammoniac : $ClMn + CO^2,NaO = CO^2 + ClNa + MnO$. Le sel ammoniac a pour effet de réduire des traces d'oxyde rouge de manganèse qui pourraient se former : obtenu par cette dernière méthode, l'oxyde de manganèse est d'un gris verdâtre ; on peut le laver à l'air sans qu'il s'oxyde (MM. Liebig et Wœhler).

4° En calcinant au rouge blanc dans un creuset brasqué le carbonate de manganèse ou un oxyde quelconque de manganèse ; on obtient ainsi un oxyde d'un brun vert d'herbe (Berthier).



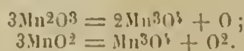
OXYDE ROUGE DE MANGANÈSE. Mn^3O^4.



Équiv. = 1431,25 ou 114,50.

Cet oxyde existe dans la nature ; on lui donne le nom d'*hausmannite*.

L'oxyde rouge est le composé le plus fixe que le manganèse puisse former avec l'oxygène ; aussi l'obtient-on, soit en chauffant à l'air le protoxyde de manganèse, soit en calcinant les oxydes plus oxygénés que lui :



$$3Mn^2O^3 = 2Mn^3O^4 + O\,;$$
$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2.$$

L'oxyde rouge de manganèse, n'étant pas altéré par la chaleur, sert toujours à doser le manganèse dans les analyses chimiques.

Cet oxyde ne se combine pas avec les acides ; lorsqu'on le fait bouillir avec un excès d'acide sulfurique, il donne naissance à

un mélange de sulfates de protoxyde et de sesqui-oxyde de manganèse : $Mn^3O^4 + 4(SO^3,HO) = 4HO + 3SO^3,Mn^2O^3 + SO^3,MnO$. L'oxyde rouge de manganèse peut donc être considéré comme une combinaison de protoxyde et de sesqui-oxyde de manganèse.

Cet oxyde traité par l'acide chlorhydrique forme 3 équivalents de protochlorure de manganèse, et dégage 1 équivalent de chlore : $Mn^3O^4 + 4ClH = 4HO + 3ClMn + Cl$.

SESQUI-OXYDE DE MANGANÈSE. Mn^2O^3.

Équiv. = 987,50 ou 79.

Cet oxyde se trouve dans la nature; les minéralogistes le désignent sous le nom de *braunite* quand il est anhydre, ou de *manganite* quand il est hydraté : sa formule est alors : Mn^2O^3,HO.

On le trouve souvent mélangé avec le peroxyde de manganèse.

Il est d'un brun noirâtre ; il se dissout dans quelques acides sans s'altérer et forme de véritables sels. Il entre en dissolution dans l'acide chlorhydrique préalablement refroidi et dégage ensuite du chlore par la plus faible élévation de température : $3ClH + Mn^2O^3, = 2ClMn + 3HO + Cl$.

L'équation précédente démontre que cet oxyde pourrait servir à la préparation du chlore.

Préparation. — On obtient le sesqui-oxyde de manganèse en laissant le protoxyde de manganèse hydraté s'oxygéner à l'air ou en soumettant l'azotate de protoxyde de manganèse à une calcination ménagée : $2(AzO^5,MnO) = Mn^2O^3 + 2AzO^4 + O$.

Le sesqui-oxyde de manganèse prend encore naissance par l'action du manganate et du permanganate de potasse sur une dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse. On peut aussi le préparer en faisant passer du chlore sur du protoxyde ou du carbonate de manganèse en excès, et en traitant le produit par de l'acide sulfurique faible, qui dissout l'excès de protoxyde ou de carbonate de manganèse et laisse le sesqui-oxyde pur.

BI-OXYDE OU PEROXYDE DE MANGANÈSE. MnO^2.

Équiv. = 543,75 ou 43,5.

Ce corps est le plus important de tous les oxydes de manganèse. Il sert à la préparation de l'oxygène et du chlore ; on l'emploie dans les verreries pour décolorer les verres qui contiennent du protoxyde de fer ou de l'oxyde intermédiaire.

Le peroxyde de manganèse est abondamment répandu dans la nature, tantôt sous la forme de cristaux prismatiques très-nets et d'un gris d'acier, tantôt en masses cristallines et radiées : on

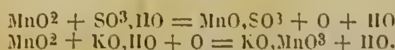
donne, en minéralogie, le nom de *pyrolusite* au peroxyde de manganèse pur et anhydre, mais on le trouve rarement à cet état. Il contient ordinairement du spath fluor, des hydrates de sesquioxyde de manganèse et du peroxyde de fer, du carbonate de chaux, de la baryte et une certaine quantité d'eau.

On le rencontre principalement dans les terrains primitifs et intermédiaires.

Saint-Dié, Romanèche près Mâcon, Thiviez, la Saxe, la Bohême, fournissent de grandes quantités de peroxyde de manganèse. L'oxyde de manganèse de Romanèche contient une quantité considérable de baryte qui paraît être en combinaison avec le peroxyde de manganèse jouant le rôle d'un acide faible.

Propriétés. — Le peroxyde de manganèse est décomposable par la chaleur et laisse dégager le tiers de l'oxygène qu'il contient, en passant à l'état d'oxyde rouge de manganèse : $3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$. Un kilogramme de peroxyde de manganèse supposé pur peut fournir environ 69 litres d'oxygène.

Le bioxyde de manganèse appartient à cette classe particulière de composés désignés sous le nom d'*oxydes singuliers*, c'est-à-dire qui ne se comportent ni comme base ni comme acide. Leur enlève-t-on un équivalent d'oxygène, on en fait des bases puissantes ; vient-on, au contraire, à leur ajouter un équivalent de ce gaz, on les transforme en de véritables acides : c'est ce qu'expriment les réactions suivantes :



$$MnO^2 + SO^3,HO = MnO,SO^3 + O + HO$$
$$MnO^2 + KO,HO + O = KO,MnO^3 + HO.$$

L'acide chlorhydrique décompose le peroxyde de manganèse et forme du protochlorure de manganèse et du chlore : $MnO^2 + 2ClH = 2HO + ClMn + Cl$. C'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation du chlore.

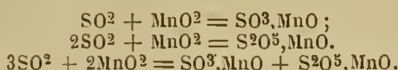
L'acide sulfurique concentré est sans action à froid sur le peroxyde de manganèse ; mais sous l'influence de la chaleur, il en dégage la moitié de l'oxygène qu'il contient et forme du sulfate de protoxyde de manganèse : $MnO^2 + SO^3,HO = SO^3,MnO + HO + O$.

L'acide sulfurique étendu, mêlé à des matières organiques, peut aussi attaquer, sous l'influence de la chaleur, le bi-oxyde de manganèse.

A froid comme à chaud, l'acide azotique paraît être sans action sur le peroxyde de manganèse ; mais en présence d'une matière organique qui s'empare d'une partie de l'oxygène de l'oxyde, l'acide azotique produit de l'azotate de protoxyde de manganèse.

L'acide oxalique est décomposé par le peroxyde de manganèse et donne de l'oxalate de protoxyde de manganèse et un dégagement d'acide carbonique. Un équivalent de peroxyde produit 4 volumes ou 2 équivalents d'acide carbonique ; en effet l'acide oxalique ayant pour formule $C^2O^3,3HO$, on peut représenter ainsi la réaction : $2(C^2O^3,3HO) + MnO^2 = C^2O^3,MnO + 6HO + 2CO^2$.

L'acide sulfureux forme avec le peroxyde de manganèse un mélange d'hyposulfate et de sulfate de protoxyde de manganèse :



$$SO^2 + MnO^2 = SO^3,MnO\,;$$
$$2SO^2 + MnO^2 = S^2O^5,MnO.$$
$$3SO^2 + 2MnO^2 = SO^3,MnO + S^2O^5,MnO.$$

La potasse et la soude chauffées à l'abri de l'air avec le peroxyde de manganèse le dédoublent en acide manganique et en hydrate de sesqui-oxyde de manganèse (M. Mitscherlich) :



$$3MnO^2 + KO,HO = MnO^3,KO + Mn^2O^3,HO.$$

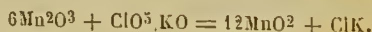
Le peroxyde de manganèse chauffé avec de la potasse en présence de l'air ou d'un corps oxydant, se transforme complétement en manganate de potasse : $MnO^2 + O + KO,HO = MnO^3,KO + HO$.

Cet oxyde se dissout dans le verre et dans le borax, et les colore en un beau violet foncé.

On le distingue facilement du sesqui-oxyde ; en effet ce dernier oxyde n'est attaqué que très-difficilement par l'acide sulfurique concentré qui dissout au contraire avec rapidité le peroxyde de manganèse. En outre, le peroxyde de manganèse donne par la trituration une poudre d'un gris très-foncé, tandis que celle du sesqui-oxyde est brune.

Préparation. — On peut obtenir le bi-oxyde de manganèse par divers procédés.

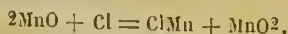
1° En chauffant avec du chlorate de potasse l'un des autres oxydes de manganèse, et particulièrement le sesqui-oxyde :



$$6Mn^2O^3 + ClO^5,KO = 12MnO^2 + ClK.$$

Une température trop élevée changerait le peroxyde en oxyde rouge.

2° En traitant l'hydrate ou le carbonate de protoxyde de manganèse, en suspension dans l'eau, par un excès de chlore :



$$2MnO + Cl = ClMn + MnO^2.$$

Le peroxyde de manganèse préparé par cette méthode constitue un hydrate pulvérulent, qui a pour formule MnO^2,HO (M. Berthier).

3° En décomposant à chaud les manganates ou les permanganates alcalins par les acides étendus. On obtient ainsi un hydrate qui est le même que le précédent (M. Mitscherlich).

4° En évaporant le bromate de protoxyde de manganèse, il se précipite une poudre noire qui a pour composition : $3MnO^2,HO$ (M. Rammelsberg).

5° En traitant de l'oxyde rouge de manganèse par de l'acide azotique concentré, il se forme un hydrate qui a pour composition : $4MnO^2,HO$ (M. Berthier).

Usages. — Ce corps est le plus important des oxydes de manganèse. Il sert à préparer l'oxygène et le chlore : il est employé dans les verreries pour peroxyder le fer, et décolorer les verres qui contiennent du protoxyde de fer ou de l'oxyde de fer intermédiaire.

COMBINAISONS ACIDES DU MANGANÈSE AVEC L'OXYGÈNE.

On connaissait depuis longtemps un composé qui se produit lorsqu'on fait fondre de la potasse avec du peroxyde de manganèse et du nitre ; on savait que ce corps communique à l'eau une teinte verte, et que sous l'influence d'une grande quantité de ce liquide, la couleur passe du vert au violet et ensuite au rouge ; cette propriété singulière lui avait fait donner le nom de *caméléon minéral*.

MM. Chevillot et Edwards reconnurent la véritable nature de ce corps et démontrèrent qu'il contient un acide particulier, l'acide manganique : plus tard M. Mitscherlich étudia de la manière la plus complète l'action des alcalis sur le peroxyde de manganèse ; il mit hors de doute l'existence de deux acides du manganèse et fit connaître leur composition et leurs principales propriétés.

L'acide manganique prend naissance lorsqu'on calcine au contact de l'air ou en présence d'un corps oxydant du peroxyde de manganèse avec de la potasse. On forme ainsi du manganate de potasse qui a pour formule : MnO^3,KO.

On n'a pu jusqu'à présent obtenir l'acide manganique isolé ; quand on traite un manganate par un acide, l'acide manganique se décompose immédiatement.

MANGANATE DE POTASSE. MnO^3,KO.

Équiv. = 1233,61 ou 98,68.

Lorsqu'on dissout dans une petite quantité d'eau le produit de la calcination, au contact de l'air, ou mieux dans un courant d'oxygène, d'un mélange de poids égaux de peroxyde de manganèse et de potasse, et qu'on abandonne la liqueur à une évaporation lente, on obtient des cristaux verts de manganate de potasse qu'on peut dessécher ensuite sur une brique ou sur une plaque de porcelaine dégourdie.

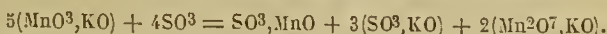
Le manganate de potasse est d'une grande instabilité : il cède facilement une partie de son oxygène à un grand nombre de corps, et tend à se décomposer en potasse et en sesqui-oxyde de manganèse : toutes les matières organiques le détruisent : aussi sa dissolution ne doit jamais être filtrée sur du papier. Un excès de potasse donne de la stabilité à ce sel. Soumis à une température rouge, il se décompose en oxygène, en sesqui-oxyde de manganèse et en potasse : $2(MnO^3,KO) 2KO + Mn^2O^3 + O^3$.

Le manganate de potasse en présence d'une grande quantité d'eau, se transforme en permanganate de potasse qui est rouge, et laisse déposer de l'hydrate de peroxyde de manganèse : dans cette décomposition, 2 équivalents de potasse deviennent libres : $3(MnO^3,KO) + 2HO = Mn^2O^7,KO + MnO^2 + 2(KO,HO)$.

Le manganate de potasse peut se transformer dans une grande quantité d'eau froide en permanganate de potasse, sans laisser déposer d'hydrate de peroxyde de manganèse ; l'oxygène tenu en dissolution dans l'eau détermine alors l'oxydation du manganate.

Ces réactions expliquent le changement de teinte du caméléon minéral, lorsqu'on étend d'eau sa dissolution.

Un acide même très-faible, l'acide carbonique, par exemple, fait passer au rouge la teinte verte du manganate ; il se forme du permanganate de potasse qui est rouge, et un sel de protoxyde de manganèse :



$$5(MnO^3,KO) + 4SO^3 = SO^3,MnO + 3(SO^3,KO) + 2(Mn^2O^7,KO).$$

Un excès d'acide déplace l'acide permanganique : si la liqueur est légèrement chauffée, elle se décolore, parce que l'acide permanganique se décompose par une faible élévation de température.

Les acides en *eux*, tels que les acides sulfureux, phosphoreux, transforment le manganate de potasse en un mélange d'un sel de potasse et d'un sel de protoxyde de manganèse : $MnO^3,KO + 2SO^2 = SO^3,KO + SO^3,MnO$.

Le manganate de potasse est isomorphe avec le sulfate, le séléniate, le chromate de potasse, et dans les manganates neutres, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 3 : 1 (M. Mitscherlich).

ACIDE PERMANGANIQUE. Mn^2O^7.

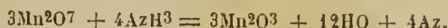
Équiv. = 1387,5 ou 111.

L'acide permanganique est un liquide épais, d'un noir verdâtre, à reflets métalliques, qui paraît pouvoir se solidifier. Il est très-avide d'eau. Sa dissolution est violette ; elle se conserve assez bien lorsqu'elle est étendue et à l'abri de toutes poussières.

Lorsqu'on chauffe brusquement l'acide permanganique, il détone ; mais si l'on chauffe modérément, une partie de l'acide se volatilise en produisant des vapeurs violettes. Les matières organiques, telles que le sucre, le papier, etc., en opèrent la décomposition. L'oxygène, l'azote, le chlore, sont sans action sur lui ; l'hydrogène, les carbures d'hydrogène, les acides au minimum d'oxydation, le décomposent rapidement.

En présence de l'ammoniaque, l'acide permanganique est dé-

composé et donne de l'eau, de l'azote et du sesqui-oxyde de manganèse :



$$3Mn^2O^7 + 4AzH^3 = 3Mn^2O^3 + 12HO + 4Az.$$

Cet acide forme avec les bases alcalines des sels solubles dans l'eau, dont la dissolution est d'un beau rouge ; ces sels sont isomorphes avec les perchlorates.

L'acide permanganique est un peu soluble dans l'acide sulfurique concentré.

Préparation. — On obtient l'acide permanganique en décomposant le permanganate de baryte par l'acide sulfurique étendu et froid.

Pour préparer le permanganate de baryte, on peut : 1° calciner de l'azotate de baryte avec du peroxyde de manganèse ; 2° traiter une dissolution chaude de permanganate de potasse par de l'azotate d'argent ; il se forme de l'azotate de potasse, et du permanganate d'argent qui est peu soluble dans l'eau froide et qui se dépose en cristaux ; ce dernier sel est redissous dans l'eau chaude, et décomposé par le chlorure de baryum qui produit du chlorure d'argent insoluble et du permanganate de baryte soluble.

On peut préparer encore l'acide permanganique en décomposant le permanganate de baryte par l'acide phosphorique.

PERMANGANATE DE POTASSE. Mn^2O^7,KO.

Équiv. = 1978,29 ou 158,26.

Le permanganate de potasse peut être obtenu en cristaux volumineux de la plus grande régularité ; il est soluble dans 15 à 16 parties d'eau froide ; sa dissolution est d'un très-beau rouge, tirant sur le violet ; il se décompose dans les mêmes circonstances que l'acide permanganique, en sesqui-oxyde de manganèse, en potasse et en oxygène. Il produit avec le phosphore et le soufre des mélanges qui détonent par le choc ou par la chaleur.

Le permanganate de potasse peut revenir à l'état de manganate vert, lorsqu'on le met en présence d'un grand excès de potasse. On suppose que, dans cette réaction, les matières étrangères contenues dans la potasse absorbent de l'oxygène, et changent le permanganate en manganate.

La dissolution de permanganate de potasse est devenue depuis quelque temps un réactif précieux. On s'en sert : 1° pour reconnaître des traces d'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce, ou pour constater la présence des composés nitreux dans l'acide azotique ; ces composés, de même que l'acide sulfureux, décolorent promptement la dissolution de permanganate de potasse ; 2° pour distinguer les sels de fer au minimum des sels au maximum, qui ne décolorent pas le permanganate, et pour doser le fer (M. Margueritte) ; 3° pour le

dosage par voie humide des azotates et des phosphates ; 4° pour le dosage du soufre (MM. Cloëz et Guignet).

Préparation. — Le permanganate de potasse prend naissance toutes les fois qu'on soumet le manganate de potasse à l'action d'un corps oxydant, tel que le nitre, le chlorate de potasse, etc. On peut le préparer en faisant passer un courant d'oxygène sur du manganate de potasse placé dans un tube de porcelaine et chauffé au rouge sombre.

Le procédé suivant permet d'obtenir avec facilité de grandes quantités de permanganate de potasse pur.

On mélange intimement 4 parties de peroxyde de manganèse et 3 parties et demie de chlorate de potasse ; on ajoute au mélange 5 parties de potasse caustique dissoute dans une petite quantité d'eau ; on fait sécher la masse qu'on pulvérise de nouveau, et qu'on maintient au rouge sombre pendant une heure dans un creuset de terre.

La masse refroidie est traitée à plusieurs reprises par une grande quantité d'eau, et la dissolution ainsi obtenue est abandonnée au repos, ou filtrée sur du verre pilé. Il ne reste plus qu'à la concentrer suffisamment pour qu'elle dépose, au bout d'un certain temps, de beaux cristaux de permanganate de potasse. La concentration du permanganate de potasse doit être opérée à une température aussi basse que possible pour éviter la décomposition de ce sel par la chaleur (MM. Wœhler et Grégory).

L'acide permanganique peut former avec la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxyde d'argent, etc., des sels qui sont colorés en rouge et qui présentent une certaine analogie avec le permanganate de potasse.

Tous ces sels peuvent être obtenus en décomposant le permanganate d'argent par des chlorures métalliques.

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

Ces sels sont en général incolores, ou légèrement colorés en rose : cette couleur a été attribuée pendant longtemps à la présence d'un sel de cobalt, ou bien à des traces d'acide permanganique ; mais on a prouvé récemment qu'elle est inhérente aux sels de manganèse (M. Gorgeu).

Potasse. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse, en partie soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque ; ce précipité exposé à l'air devient brun et ensuite noir ; le chlore opère ce changement avec rapidité.

Soude. — Même réaction.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'une partie de l'oxyde, l'autre restant combinée avec le sel ammoniacal qui se forme. Si la dissolution est très-acide, il ne se fait pas de précipité, mais la

liqueur brunit bientôt au contact de l'air, et laisse déposer un oxyde brun.

Carbonate de soude ou de potasse. — Précipité blanc légèrement rosé de carbonate de manganèse, inaltérable à l'air ; peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Carbonate d'ammoniaque. — Même réaction.

Phosphates alcalins. — Précipité blanc, inaltérable à l'air.

Acide oxalique ou oxalates. — Précipité blanc, cristallin, si les liqueurs sont concentrées ; si elles contiennent du chlorhydrate d'ammoniaque, il ne se fait pas de précipité, ou du moins le précipité ne se forme qu'à la longue, et dans ce cas il est coloré.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc rosé, soluble dans les acides.

Cyanoferride de potassium. — Précipité brun, insoluble dans les acides.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité de sulfure de manganèse, couleur de chair. Ce précipité brunit à l'air ; il est insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité, même en présence des acétates alcalins.

Les substances organiques non volatiles peuvent masquer en partie les réactions des sels de manganèse.

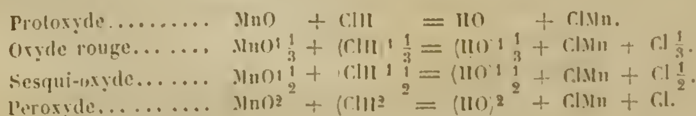
Les sels de protoxyde de manganèse, chauffés au chalumeau avec du borax, donnent un verre qui se colore en violet dans la flamme extérieure et qui se décolore dans la flamme intérieure.

Chauffés avec de l'azotate de potasse et de la potasse, les sels de manganèse donnent du manganate de potasse qui colore l'eau en vert, forme une liqueur rose avec les acides étendus, et se décolore rapidement par le contact de l'acide sulfureux ou des matières organiques, comme le sucre, le papier, etc. Ce dernier caractère est le plus important, et sert à distinguer le manganèse de tous les autres métaux.

ESSAIS DES OXYDES DE MANGANÈSE.

Ces essais ont pour but de déterminer la quantité de chlore qu'un oxyde de manganèse peut donner quand on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique.

Pour faire comprendre le principe de cette analyse, il est utile de rappeler ici l'action que l'acide chlorhydrique exerce sur les différents oxydes de manganèse :



Protoxyde..........	$MnO + ClH = HO + ClMn.$
Oxyde rouge..........	$MnO^{1\frac{1}{3}} + (ClH)^{1\frac{1}{3}} = (HO)^{1\frac{1}{3}} + ClMn + Cl^{\frac{1}{3}}.$
Sesqui-oxyde..........	$MnO^{1\frac{1}{2}} + (ClH)^{1\frac{1}{2}} = (HO)^{1\frac{1}{2}} + ClMn + Cl^{\frac{1}{2}}.$
Peroxyde..........	$MnO^2 + (ClH)^2 = (HO)^2 + ClMn + Cl.$

Ces formules démontrent que les oxydes de manganèse don-

nent, quand on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique, une proportion de chlore qui est représentée exactement par la quantité d'oxygène qui se trouve en plus de l'oxygène du protoxyde; ainsi le protoxyde de manganèse, traité par l'acide chlorhydrique, ne produit que du chlorure de manganèse et de l'eau; l'oxyde rouge dégage 1/3 d'équivalent de chlore; le sesqui-oxyde en produit 1/2 équivalent, et le peroxyde de manganèse en donne 1 équivalent.

Les manganèses du commerce n'ayant de valeur que par le chlore qu'ils produisent quand on les traite par l'acide chlorhydrique, on comprend que l'essai d'un manganèse puisse se faire en appréciant la quantité de chlore qu'il dégage sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

C'est sur ce principe qu'est fondée l'analyse des manganèses, par la méthode que l'on doit à Gay-Lussac.

L'expérience directe a démontré que du peroxyde de manganèse pur pris sous le poids de $3^{gr},98$ donne exactement un litre de chlore à 0° et sous la pression de $0^{m},76$, quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on se propose de faire l'essai d'un manganèse du commerce, on en pèse $3^{gr},98$ que l'on introduit dans un petit ballon, qui porte un long tube venant se rendre dans une dissolution étendue de potasse placée dans un ballon à long col; on verse sur le manganèse 25 ou 30 grammes d'acide chlorhydrique concentré qui ne doit pas contenir d'acide sulfureux; on bouche immédiatement le ballon avec un bouchon qui s'adapte au tube; on chauffe légèrement l'acide chlorhydrique pour faciliter la réaction; il se dégage du chlore qui vient se dissoudre dans la dissolution alcaline.

Lorsque le manganèse est dissous et qu'il ne se dégage plus de chlore, on arrête l'opération; la liqueur alcaline chlorée est mêlée à une quantité d'eau telle que son volume représente un litre; on l'analyse ensuite au moyen de l'acide arsénieux titré par une méthode qui a été décrite en traitant de la chlorométrie.

Si l'analyse démontre que cette dissolution contient, par exemple, 80 centilitres de chlore, c'est que le manganèse soumis à l'expérience était formé de 80 pour 100 de peroxyde de manganèse pur, et de 20 pour 100 de matières étrangères. On dit alors qu'il marque 80 degrés.

Les manganèses que l'on trouve en général dans le commerce marquent de 65 à 70 degrés chlorométriques.

L'essai d'un manganèse doit faire connaître une autre donnée très-importante pour le fabricant : en effet, les manganèses du commerce sont souvent mélangés à du sesqui-oxyde de fer, à des carbonates de chaux, de baryte, etc., qui saturent une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui se trouve ainsi consommée inutilement pour produire des chlorures de fer, de calcium, de baryum. Dans l'essai complet d'un manganèse, il faut donc déterminer non-seulement la quantité de chlore qu'il

peut dégager, mais encore la proportion d'acide chlorhydrique qui est consommée par les corps étrangers.

Pour apprécier d'une manière approximative la quantité d'oxydes ou de carbonates étrangers, on peut traiter le manganèse par une dissolution titrée d'acide chlorhydrique, qui est assez étendue pour dissoudre les corps étrangers sans attaquer le peroxyde de manganèse. L'opération est très-simple et se fait d'après les principes posés à l'article *Alcalimétrie*.

Cette détermination peut encore être faite par une autre méthode dont nous allons donner le principe, en suivant les indications de Gay-Lussac.

On traite 3gr,98 du peroxyde de manganèse à essayer par un grand excès d'acide chlorhydrique, soit 25 centimètres cubes, et on détermine le titre de l'oxyde par le procédé ordinaire. Il reste en dissolution du chlorure de manganèse et un excès d'acide chlorhydrique.

On apprécie cet excès d'acide chlorhydrique en versant dans la liqueur une dissolution titrée de carbonate de soude ; il se forme du carbonate de manganèse qui se redissout tant que la liqueur contient de l'acide chlorhydrique en excès ; la saturation est opérée lorsque le précipité de carbonate de manganèse ne se redissout plus. Le volume de dissolution titrée de carbonate de soude qui a été nécessaire pour saturer l'acide fait connaître la quantité d'acide chlorhydrique qui était libre ; on la retranche donc des 25 centilitres d'acide employé. Le reste représente la quantité d'acide chlorhydrique qui a servi à attaquer le peroxyde de manganèse et à dissoudre les corps étrangers. Le titre de l'oxyde ayant été déterminé par une expérience préalable, on connaît la quantité d'acide chlorhydrique qui a été employée pour attaquer le peroxyde de manganèse ; le reste représente donc la quantité d'acide chlorhydrique consommée par les corps étrangers contenus dans l'oxyde. On néglige dans cette analyse la faible quantité d'acide chlorhydrique qui se dégage avec le chlore pendant la réaction.

FER.

Équiv. = 350 ou 28.

Le fer est considéré comme le plus important de tous les métaux. Il est très-abondamment répandu dans la nature ; il s'y trouve quelquefois à l'état natif, mais surtout à l'état d'oxyde, de sulfure et de carbonate.

Le fer du commerce n'est jamais pur ; il contient toujours des traces de carbone, de silicium, de soufre, et quelquefois de phosphore.

Comme on observe quelques différences entre les propriétés

du fer pur et celles du fer du commerce, nous examinerons séparément le fer sous ces deux états.

FER PUR.

Pour obtenir le fer dans un état de pureté absolue, on peut réduire un de ses oxydes par l'hydrogène sec sous l'influence de la chaleur.

La température à laquelle s'opère la réduction exerce une grande influence sur les propriétés du métal. Si cette réduction s'est faite au rouge vif, le fer est d'un blanc d'argent ; il est agrégé, possède l'éclat métallique et présente la plupart des propriétés physiques des fers de première qualité du commerce, il est seulement un peu plus difficile à fondre.

Si l'on réduit le peroxyde de fer pur par l'hydrogène, à la température d'une flamme de lampe à alcool, on obtient le fer sous la forme d'une poudre noire excessivement poreuse, qui s'enflamme à la température ordinaire, dès qu'on la projette dans l'air ; dans cet état le fer porte le nom de *fer pyrophorique de Magnus*.

L'inflammabilité du fer est encore augmentée, lorsqu'on interpose entre ses molécules un corps poreux qui les divise : ainsi, le fer réduit en présence d'un corps réfractaire, tel que l'alumine, s'enflamme au contact de l'air, et peut d'ailleurs supporter l'action d'une température élevée sans cesser d'être pyrophorique.

On prépare dans les laboratoires le fer pyrophorique de Magnus en précipitant par un excès d'ammoniaque la dissolution d'un sel de fer au maximum, mêlée d'un peu d'alun ; il se forme ainsi un mélange d'hydrate de sesqui-oxyde de fer et d'alumine, qui est lavé, séché et pulvérisé. La poudre est introduite, sous le poids de 2 ou 3 décigrammes, dans une ampoule de verre qui communique avec un appareil à hydrogène sec. On chauffe légèrement l'ampoule avec une lampe à alcool ; lorsqu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau, on laisse refroidir le métal dans le courant d'hydrogène et l'on ferme ensuite l'ampoule à la lampe.

Lorsqu'on casse l'ampoule, et qu'on projette le fer dans l'air, le métal s'y enflamme avec éclat.

Pour préparer du fer pur en masse, on fond au feu de forge, dans un creuset réfractaire et luté avec de l'argile, du fil de fer très-fin avec 1/5 de son poids d'oxyde de fer ; le mélange doit être recouvert de verre pulvérisé : l'oxygène de l'oxyde de fer brûle le charbon contenu dans le fer du commerce, et oxyde le silicium et le phosphore qui passent dans le verre à l'état de phosphates et de silicates alcalins. On obtient ainsi un culot de fer d'un blanc d'argent.

On prépare du fer très-pur, en beaux cristaux cubiques, en réduisant, sous l'influence d'une température élevée, le protochlorure de fer par l'hydrogène. La réduction des chlorures par

l'hydrogène peut être appliquée à la préparation de plusieurs métaux purs (M. Péligot).

FER DU COMMERCE.

Le fer du commerce est d'un gris bleuâtre, malléable, ductile: c'est le plus tenace de tous les métaux; un fil de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous un poids de 250 kilogrammes; lorsqu'il est poli, il possède beaucoup d'éclat : il a une saveur et une odeur très-faibles : il devient cassant par l'écrouissage; on lui rend sa ténacité en le faisant *recuire.*

Le fer est naturellement grenu, et de qualité d'autant meilleure que le grain est plus fin et plus brillant; il devient nerveux par le martelage; la cassure d'un bon fer présente un nerf tordu, fin et brillant; si on le martèle à froid dans le sens de sa longueur, ou si on le trempe, il redevient grenu. Le fer poli présente souvent des taches brunes qui portent le nom de *pailles*, et qui sont dues à l'interposition de scories ou d'oxyde de fer.

Les fers du commerce se partagent en *fers forts*, qui se laissent forger et courber à froid ou à chaud, et en *fers rouverains*, qui cassent à froid ou à une température plus ou moins élevée: ces deux espèces principales de fer comprennent plusieurs variétés; ainsi les fers rouverains se divisent en deux catégories : 1° les *fers métis*, qui cassent à chaud; ils doivent cette propriété à une certaine quantité de soufre et d'arsenic : la plus faible proportion de soufre suffit pour rendre le fer insoudable; 2° les *fers tendres*, qui contiennent une certaine proportion de phosphore, et qui cassent à froid : leur cassure est à gros grains brillants.

Les fers rouverains, qui cassent à froid et à chaud, ne peuvent être appliqués à aucun usage.

Le fer fondu qui se refroidit lentement cristallise en cubes ou en octaèdres. Le fer peut même cristalliser sans perdre l'état solide: cette propriété exerce une grande influence sur sa ténacité. Lorsqu'on soumet en effet pendant un certain temps du fer nerveux à des vibrations fréquentes, il s'établit dans la masse un mouvement moléculaire qui détermine la cristallisation du métal. Il n'est pas rare de voir une barre de fer de très-bonne qualité se transformer lentement, sous l'influence de vibrations souvent répétées, en fer cristallisé à grandes facettes: elle devient alors cassante et perd une grande partie de sa ténacité.

Cette cristallisation s'observe fréquemment dans le fer qui entre dans la construction des ponts suspendus ou dans les essieux de voitures et de locomotives. Pour rendre au fer sa texture nerveuse et sa ténacité, il faut le marteler et le forger. Dans les constructions exposées à des vibrations dues au passage fréquent des voitures, on trouve souvent des clous qui sont devenus très-cassants et dont la texture est cristalline. On produit en quelques heures un changement semblable dans les barres

de fer que l'on maintient à une température rouge dans un four à recuire, et qu'on laisse refroidir sans les marteler.

La densité du fer ordinaire est de 7,7 ; elle devient de 7,9 par le martelage.

Le fer entre en fusion à la plus forte chaleur d'un feu de forge, c'est-à-dire à une température que l'on évalue à 1600° du thermomètre à air.

Le fer possède une propriété dont les arts tirent un grand parti : il se ramollit à une température qui est bien inférieure à son point de fusion : dans cet état on peut lui donner, par le martelage, toutes les formes qu'exige l'industrie. Il se soude à lui-même sans l'intermédiaire d'un autre métal, et la partie soudée est aussi solide que le reste de la barre, dont on ne peut plus la distinguer.

Le fer est éminemment magnétique.

Le fer pur, que l'on nomme *fer doux*, est attiré par l'aimant : il se comporte comme un aimant lorsqu'il est en contact avec un aimant ou même à une très-petite distance ; mais il perd immédiatement cette propriété lorsqu'il n'est plus en contact avec l'aimant.

Les fers carburés, tels que l'acier et la fonte, ne perdent pas leurs propriétés magnétiques lorsque l'action de l'aimant a cessé. A la température d'un rouge blanc, le fer n'exerce plus aucune action sur les aimants.

Le fer peut se conserver indéfiniment à la température ordinaire dans l'oxygène et l'air secs : chauffé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène et se recouvre d'une pellicule d'oxyde très-mince qui présente le phénomène des anneaux colorés ; les diverses couleurs apparaissent dans le même ordre et aux mêmes températures que pour l'acier.

Au rouge, le fer s'oxyde rapidement et produit de l'*oxyde des battitures*. A la chaleur blanche, le fer brûle en lançant des étincelles. Si l'on introduit dans un flacon contenant de l'oxygène du fer préalablement chauffé au rouge en un de ses points, il brûle dans ce gaz avec éclat.

Le fer exposé à l'air humide se recouvre d'une couche d'oxyde de fer hydraté, qui porte le nom de *rouille*. Dès qu'il s'est produit à la surface du fer une tache de rouille, le métal s'oxyde avec rapidité. On admet qu'il se forme un élément de pile dont la rouille est le pôle négatif et le fer le pôle positif ; le faible courant électrique ainsi produit décompose l'eau dont la rouille est imbibée, et le fer s'oxyde complétement. L'oxydation du fer est accélérée par la présence de l'acide carbonique de l'air. La rouille contient donc de l'acide carbonique et, de plus, elle renferme ordinairement de l'ammoniaque.

On préserve le fer de l'oxydation en le recouvrant d'une couche de matière grasse ou de vernis. On peut aussi empêcher le fer de s'oxyder en le maintenant plongé dans une eau qui contient en dissolution des alcalis ou des sels alcalins, tels que de la potasse, de la soude, de la chaux, des carbonates alcalins, du borax, etc. Le fer conserve son poli dans une eau qui contient

1/500 de son poids de carbonate de potasse ou de carbonate de soude.

Le fer recouvert de zinc est préservé de la rouille : on le désigne sous le nom de *fer galvanisé*.

Lorsque le fer est porté au rouge, il décompose la vapeur d'eau, et donne naissance à des cristaux noirs et brillants d'oxyde de fer magnétique : $3Fe + 4HO = Fe^3O^4 + H^4$. Cette réaction a été décrite à propos de la préparation de l'hydrogène.

Quand on fait agir sur le fer de l'acide azotique étendu et froid, il arrive souvent que le métal entre en dissolution sans dégager d'hydrogène; ce gaz se combine avec l'azote de l'acide azotique, et forme de l'azotate d'ammoniaque, tandis que le bioxyde d'azote produit par la désoxydation partielle de l'acide azotique se combine avec le sel de protoxyde de fer.

Si l'acide azotique est moyennement concentré, il oxyde le fer avec une grande énergie, dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, et produit de l'azotate de sesqui-oxyde de fer.

Le fer, mis en contact avec de l'acide azotique, fumant et contenant de l'acide azoteux en dissolution, n'est plus attaqué, même quand on enlève l'acide fumant et qu'on le remplace par de l'acide ordinaire : on dit alors qu'il est devenu *passif*. Mais le fer passif se dissout avec vivacité quand on élève la température, ou qu'on touche le métal avec une tige de cuivre qu'on retire presque aussitôt. On peut donc distinguer deux états particuliers dans le fer : l'un *actif*, dans lequel le métal est attaquable par les acides, l'autre *passif*, dans lequel le fer est devenu inattaquable par les acides (M. Schoenbein).

On a pu faire un élément de pile avec le fer passif fonctionnant comme corps électro-négatif, et le fer actif fonctionnant comme corps électro-positif (M. Poggendorff).

OXYDES DE FER.

Le fer se combine avec l'oxygène dans les proportions suivantes :

Protoxyde	FeO ;
Oxyde magnétique	$Fe^3O^4 = Fe^2O^3,FeO$;
Sesqui-oxyde ou peroxyde	Fe^2O^3 ;
Oxyde des battitures	$4FeO,Fe^2O^3$; $6FeO,Fe^2O^3$;
Acide ferrique	FeO^3.

On a signalé en outre l'existence d'un sous-oxyde de fer représenté par la formule Fe^4O.

PROTOXYDE DE FER. FeO.

Equiv. = 450 ou 36.

Le protoxyde de fer est la base de tous les sels de fer au

minimum. Il existe dans la nature en combinaison avec un rgand nombre d'acides : uni au sesqui-oxyde de fer, il constitue l'oxyde de fer magnétique ; on ne le rencontre jamais à l'état isolé.

On prépare le protoxyde de fer, en faisant passer le mélange gazeux ($CO^2 + CO$) qui résulte de la décomposition de l'acide oxalique par l'acide sulfurique sur du sesqui-oxyde de fer chauffé au rouge sombre.

Ainsi préparé, le protoxyde de fer constitue une poudre très-peu magnétique, ce qui le distingue du fer et de l'oxyde magnétique, Fe^3O^4 ; de plus, il est facilement combustible : quand on le chauffe, il se transforme alors en oxyde magnétique ; enfin il se dissout dans l'acide azotique avec dégagement de vapeurs nitreuses (Debray).

Cet oxyde se précipite à l'état d'hydrate lorsqu'on traite un sel de protoxyde de fer par la potasse ou la soude ; il est dans ce cas d'un blanc légèrement verdâtre ; exposé à l'air, il absorbe rapidement l'oxygène, et passe d'abord à l'état d'hydrate d'oxyde magnétique qui est d'un vert foncé et forme ensuite de l'hydrate de sesqui-oxyde de fer de couleur jaune.

Le protoxyde de fer est soluble dans l'ammoniaque ; cette dissolution, exposée à l'air, laisse déposer du peroxyde de fer.

L'hydrate de protoxyde de fer que l'on fait bouillir dans une liqueur alcaline devient noir, l'eau est décomposée, et il se dégage de l'hydrogène ; le protoxyde de fer passe alors en partie à l'état d'oxyde magnétique. Une transformation semblable a lieu lorsqu'on dessèche de l'hydrate de protoxyde de fer.

Le protoxyde de fer est une base énergique qui souvent sature complétement les acides les plus forts.

Cet oxyde prend naissance lorsque le fer se dissout à l'abri de l'air dans les acides sulfurique ou chlorhydrique ; l'on reconnaît que, pour 1 équivalent de fer représenté par 350, il se dégage 1 équivalent d'hydrogène 12,5, ce qui correspond à 2 volumes.

Le protoxyde de fer est donc formé de 1 équivalent de métal = 350, et de 1 équivalent d'oxygène = 100. Quoiqu'il n'ait pas été isolé, on ne conserve aucun doute sur sa composition.

SESQUI-OXYDE OU PEROXYDE DE FER. Fe^2O^3.

Equiv. = 1000 ou 80.

Le peroxyde de fer est désigné souvent sous les noms de *rouge d'Angleterre*, de *safran de Mars astringent*, de *safran apéritif*.

Cet oxyde se trouve en abondance dans la nature : cristallisé, il constitue le *fer oligiste* ; en masses amorphes, il constitue l'*hématite rouge* ou *sanguine*. On peut l'obtenir artificiellement par plusieurs méthodes ; sa couleur et quelques-unes de ses autres propriétés varient avec son mode de préparation.

Le sulfate de protoxyde de fer soumis à la calcination laisse

pour résidu un oxyde pulvérulent d'un beau rouge, qui porte le nom de *colcothar* : $2(SO^3,FeO) = SO^3 + SO^2 + Fe^2O^3$. Le colcothar est souvent employé en peinture à cause de sa belle couleur rouge.

Le sulfate de protoxyde de fer calciné au rouge avec trois fois son poids de sel marin donne un oxyde de fer cristallisé en belles paillettes d'un violet foncé presque noires, semblables aux cristaux d'oxyde de fer que l'on trouve dans les cratères des volcans.

L'azotate de peroxyde de fer calciné au rouge vif laisse un résidu d'oxyde de fer qui est presque noir.

Sous ces différents états, le peroxyde de fer présente toujours la même composition.

Pelouze a fait remarquer que le fer en poudre, étant complétement peroxydé par le grillage, ne perd pas la propriété d'être attiré par l'aimant. D'autre part, toutes les fois qu'un carbonate ou un sel organique à base d'oxyde de fer est suffisamment chauffé à l'air pour qu'il y ait élimination complète de l'acide, le peroxyde de fer qui en résulte est toujours très-magnétique (M. Malaguti).

Lorsqu'on chauffe le peroxyde de fer à la température du rouge blanc, il dégage de l'oxygène et se transforme en oxyde magnétique : on comprend d'après cela qu'il ne se forme jamais de peroxyde de fer lorsque le fer brûle dans l'oxygène, puisqu'à la température produite par cette combustion, l'oxyde magnétique est le seul oxyde de fer qui puisse exister.

Le peroxyde de fer calciné au rouge ne se dissout plus que très-lentement dans les acides ; pendant cette calcination, il dégage de la lumière et éprouve un changement moléculaire ; la chaleur spécifique de l'oxyde de fer calciné est moindre que celle de l'oxyde qui n'a pas subi la calcination (M. Regnault).

Le sesqui-oxyde de fer a moins d'affinité pour les acides que le protoxyde. Il ne sature pas les acides énergiques et il peut être déplacé des combinaisons salines par l'hydrate de protoxyde de fer.

On obtient le peroxyde de fer hydraté, soit en exposant à l'air de la tournure de fer humide, soit en précipitant par un alcali un sel de sesqui-oxyde de fer. Dans ce dernier cas, l'hydrate retient toujours une certaine quantité d'alcali. Cet hydrate est jaune ; il a pour formule $2Fe^2O^3,3HO$. On trouve dans la nature un hydrate de sesqui-oxyde de fer qui a pour composition Fe^2O^3,HO.

L'oxyde de fer soumis à la calcination devient excessivement dur : celui que l'on trouve dans la nature présente souvent une grande dureté ; après l'avoir poli, on l'emploie sous le nom d'*hématite* pour brunir l'or ou l'argent. Le colcothar sert à polir les glaces et plusieurs métaux.

Le peroxyde de fer se dissout dans les flux, tels que le verre, le borax, et forme, suivant sa proportion, des verres qui sont à peine colorés ou qui présentent une teinte jaune ou rouge.

Le protoxyde de fer et l'oxyde magnétique donnent au con-

traire aux flux une couleur verte très-foncée. On conçoit donc que, pour décolorer le verre, on transforme le protoxyde de fer et l'oxyde magnétique en sesqui-oxyde de fer qui colore beaucoup moins; cette oxydation se fait au moyen du peroxyde de manganèse.

(*) Le sesqui-oxyde de fer paraît se comporter comme un acide en présence des bases énergiques, comme la potasse et la soude. Il peut, sous l'influence de la chaleur, chasser l'acide carbonique des carbonates alcalins.

On obtient facilement des combinaisons de sesqui-oxyde de fer avec la potasse ou la soude, en calcinant au contact de l'air des oxalates doubles formés par la combinaison de l'oxalate de peroxyde de fer avec les oxalates de potasse ou de soude : il se forme un composé de potasse et de sesqui-oxyde de fer d'un jaune verdâtre, qui se décompose par l'eau et donne de l'oxyde de fer (M. Mitscherlich).

On peut également produire une combinaison de sesqui-oxyde de fer et de potasse en chauffant au rouge un mélange de 1 partie de fer et 2 parties de nitre (Fremy).

Il se combine aussi avec la chaux, la magnésie, l'oxyde de zinc.



OXYDE DE FER MAGNÉTIQUE. $Fe^3O^4 = Fe^2O^3,FeO$.

Equiv. = 1450 ou 116.

On peut obtenir cet oxyde en faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge, ou en chauffant dans un creuset un mélange de protochlorure de fer et de carbonate de soude (MM. Liebig et Wœhler). Le protoxyde de fer hydraté, soumis à l'action de l'eau bouillante, dégage de l'hydrogène et se transforme aussi en oxyde magnétique.

On prépare l'hydrate d'oxyde magnétique en précipitant par l'ammoniaque un mélange à équivalents égaux de sulfates de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer. Mais alors il est indispensable de verser le mélange des sels dans l'ammoniaque ; car, en faisant l'inverse, comme il existe une différence entre l'affinité du protoxyde et celle du peroxyde de fer pour les acides, le sel de fer au maximum se décomposerait complétement avant que le sel au minimum éprouvât aucune décomposition ; on aurait alors un mélange et non une combinaison des deux oxydes.

L'hydrate d'oxyde magnétique est d'un vert très-foncé : par la dessiccation, il se réduit en une poudre noire ; à l'état hydraté, il est magnétique comme à l'état anhydre (M. Abich).

L'oxyde magnétique est généralement considéré comme une combinaison de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer ; il correspond à l'oxyde rouge de manganèse, Mn^2O^3,MnO. On connaît, du reste, plusieurs oxydes doubles qui correspondent à l'oxyde magnétique et qui sont formés par la combinaison d'un protoxyde et d'un sesqui-oxyde.

État naturel. — L'*aimant naturel*, ou oxyde de fer magnétique, constitue des dépôts plus ou moins considérables dans les terrains anciens, et ne se présente pas dans les terrains de sédiment. Il est ordinairement en masses compactes, il est cristallisé en octaèdres réguliers, et forme quelquefois des montagnes entières, comme à Taberg, en Suède.

Sa densité est égale à 5,09.

Ce corps constitue un excellent minerai de fer, qui fait la principale richesse métallurgique de la Suède et de la Norwége ; le fer qu'il produit est presque toujours pur.

(*) OXYDE DE FER DES BATTITURES.

$Fe^2O^3,4FeO$ (Berthier).
$Fe^2O^3,6FeO$ (Mosander).

Lorsqu'on frappe avec un marteau un morceau de fer que l'on a fait rougir pendant un certain temps, on en détache un oxyde noir qui porte le nom de *battitures de fer* ; cet oxyde est, comme l'oxyde magnétique, formé par la combinaison du sesqui-oxyde de fer avec le protoxyde.

(*) ACIDE FERRIQUE. FeO^3.

Equiv. = 650 ou 52.

FERRATES MO,FeO^3.

On a cru pendant longtemps que le fer, en se combinant avec l'oxygène, ne pouvait former que des oxydes basiques ; mais on a découvert une combinaison de fer et d'oxygène plus oxygénée que le sesqui-oxyde, et qui a été nommée *acide ferrique* (1).

L'acide ferrique n'est pas connu à l'état de liberté ; il n'existe qu'en combinaison avec les bases et forme des sels qui sont représentés d'une manière générale par la formule FeO^3,MO.

Lorsqu'on cherche à isoler l'acide ferrique en traitant un ferrate par un acide, on le transforme en oxygène et en sesqui-oxyde de fer : $2FeO^3 = Fe^2O^3 + O^3$.

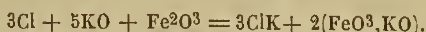
C'est en déterminant le poids du sesqui-oxyde de fer qui se dépose et la quantité d'oxygène qui se dégage lorsqu'on traite un ferrate par un acide, que l'on a pu fixer la composition de l'acide ferrique.

Le ferrate de potasse s'obtient par voie sèche ou par voie humide :

1° En chauffant au rouge blanc du fer avec du nitre ;
2° En calcinant du fer avec du peroxyde de potassium

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques*.

3° En faisant passer un courant de chlore dans une dissolution très-concentrée de potasse qui tient en suspension du peroxyde de fer hydraté :



$$3Cl + 5KO + Fe^2O^3 = 3ClK + 2(FeO^3,KO).$$

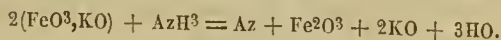
Le ferrate de potasse est très-soluble dans l'eau; sa dissolution est d'un très-beau rouge. Un excès d'alcali le précipite, sans l'altérer, sous la forme de flocons noirs; aussi, dans la préparation précédente, on ajoute de temps en temps des fragments de potasse, afin de déterminer la précipitation du ferrate de potasse qu'on recueille et qu'on dessèche sur de la porcelaine dégourdie.

Ce sel est d'une grande instabilité; il est décomposé en potasse, en sesqui-oxyde de fer et en oxygène, par une simple évaporation dans le vide, par une légère chaleur, par la présence des corps divisés ou des matières organiques, par l'action des acides même les plus faibles.

Les alcalis et les hypochlorites donnent de la fixité au ferrate de potasse.

Le ferrate de soude est soluble dans l'eau, et présente de l'analogie avec le ferrate de potasse.

On ne connaît pas de combinaison d'acide ferrique et d'ammoniaque; les ferrates solubles sont décomposés par l'ammoniaque; il se dégage de l'azote, et l'hydrogène de l'ammoniaque transforme l'acide ferrique en sesqui-oxyde de fer :



$$2(FeO^3,KO) + AzH^3 = Az + Fe^2O^3 + 2KO + 3HO.$$

On peut obtenir par double décomposition des ferrates de baryte, de strontiane, de chaux, etc. Ces sels sont insolubles et colorés en rouge vif.

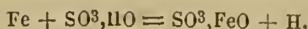
Les propriétés de l'acide ferrique et des ferrates présentent donc les plus grandes analogies avec celles de l'acide manganique et des manganates, et la découverte de l'acide ferrique a établi une analogie de plus entre le fer et le manganèse.

CARACTÈRES DES SELS DE FER

SELS DE PROTOXYDE.

Avant de donner les caractères des sels de fer au minimum, nous dirons comment on peut obtenir ces sels dans un état de pureté absolue.

Le meilleur procédé de préparation d'un sel de fer au minimum pur consiste à introduire du fil de fer dans un flacon portant un bouchon percé, dans lequel s'engage un tube de verre effilé; on verse dans le flacon de l'acide sulfurique étendu, en ayant soin de laisser le fer en excès; il se forme alors du sulfate de protoxyde de fer et il se dégage de l'hydrogène :



$$Fe + SO^3,HO = SO^3,FeO + H.$$

Il faut remplir presque entièrement le flacon d'eau acidulée, et, lorsqu'on emploie la dissolution du sel de fer, avoir le soin de la remplacer par de l'eau distillée et bouillie; sans ces précautions, le sel absorberait de l'oxygène et serait mélangé à du sulfate de peroxyde de fer qui compliquerait les réactions. Du reste, lorsque le sulfate de protoxyde de fer s'est peroxydé, on le ramène facilement au minimum en faisant passer dans la dissolution un excès d'hydrogène sulfuré; on filtre pour séparer le dépôt de soufre qui s'est formé, et on chasse l'excès de gaz par l'ébullition.

Les sels de protoxyde de fer ont une saveur astringente et métallique. Lorsqu'ils sont hydratés, leur couleur est en général verdâtre, comme celle de leurs dissolutions; mais ils deviennent presque blancs quand on les déshydrate par l'action de la chaleur.

Ils ont une grande tendance à s'oxyder à l'air, et leurs dissolutions laissent déposer un précipité ocreux de sel de peroxyde de fer qui est jaune.

Potasse. — Précipité blanc, verdâtre, insoluble dans un excès de réactif, se transformant à l'air, d'abord en hydrate vert d'oxyde magnétique, et ensuite en hydrate de sesqui-oxyde de fer qui est jaune.

Soude. — Même réaction.

Ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque. La liqueur exposée à l'air se trouble, et laisse déposer un précipité jaune. La présence du chlorhydrate d'ammoniaque empêche la précipitation.

Carbonates alcalins, phosphates alcalins. — Précipité blanc verdissant à l'air.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, devenant bleu à l'air à la longue, et immédiatement sous l'influence du chlore.

Cyanoferride de potassium. — Précipité bleu.

Tannin. — Il ne se forme pas d'abord de précipité; la liqueur exposée à l'air devient d'un bleu noirâtre.

(*) *Chlorure d'or.* — Précipité d'or métallique.

(*) *Acide azotique.* — Coloration brune, surtout en chauffant; le sel se transforme en sel au maximum.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité; si l'acide est énergique, en présence des acétates alcalins, il se forme un précipité noir de sulfure de fer.

(*) *Permanganate de potasse.* — La dissolution de ce sel se décolore instantanément et le sel de protoxyde de fer se transforme en sel de fer au maximum.

Sulfhydrate d'ammoniaque et *sulfures solubles.* — Précipité noir de sulfure de fer, insoluble dans un excès de réactif.

(*) *Acide oxalique.* — Précipité jaune ne se formant qu'à la longue, soluble dans l'acide chlorhydrique.

(*) *Succinate et benzoate d'ammoniaque.* — Pas de précipité.

SELS DE SESQUI-OXYDE DE FER.

Les sels de sesqui-oxyde de fer neutres sont d'une couleur jaune, qui devient plus foncée quand la proportion de base augmente. Leur dissolution rougit toujours la teinture de tournesol.

Potasse. — Précipité brun d'hydrate de sesqui-oxyde de fer, insoluble dans un excès de réactif.

Soude, ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates alcalins neutres, bicarbonates. — Précipité d'hydrate de sesqui-oxyde, accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité de bleu de Prusse.

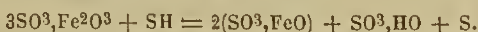
Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité, légère coloration en brun verdâtre.

Sulfocyanure de potassium. — Coloration d'un rouge intense; ce réactif permet de découvrir les plus faibles traces d'un sel de fer au maximum.

Tannin. — Précipité d'un noir bleuâtre (encre).

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir. Si la quantité de sel de fer est très-faible et le sulfhydrate en excès, la liqueur se colore d'abord en vert, et laisse déposer le sulfure de fer au bout de quelque temps.

Acide sulfhydrique. — Précipité blanc laiteux de soufre; le sel est ramené au minimum, et la liqueur devient acide :



$$3SO^3,Fe^2O^3 + SH = 2(SO^3,FeO) + SO^3,HO + S.$$

(*) *Acide oxalique.* — Pas de précipité; la liqueur se colore en rouge.

(*) *Succinate et benzoate d'ammoniaque.* — Précipité brun.

La présence des matières organiques, telles que l'albumine, l'acide tartrique, empêche souvent la précipitation des sels de fer par les différents réactifs et même par le sulfhydrate d'ammoniaque; pour reconnaître alors le fer, on détruit les matières organiques par une calcination au contact de l'air; et on redissout dans l'acide chlorhydrique le résidu qui consiste en oxyde de fer.

(*) CHLORURES DE FER.

Il existe deux chlorures de fer; tous deux sont volatils. Le protochlorure FeCl s'obtient à l'état anhydre en faisant passer du gaz chlorhydrique sur du fer chauffé au rouge : il se prépare à l'état d'hydrate en dissolvant le fer dans l'acide chlorhydrique. Le perchlorure de fer anhydre Fe^2Cl^3 se prépare en faisant arriver un excès de chlore sur du fer chauffé au rouge ; on l'obtient ainsi sous forme de belles paillettes violettes. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. En traitant le fer par l'eau régale, on a une dissolution de perchlorure de fer.

La solution de ce dernier chlorure est employée avec succès en médecine contre les hémorragies et comme caustique dans les maladies de la gorge.

CYANURES DE FER. — CYANOFERRURES. — CYANOFERRIDES. — BLEU DE PRUSSE.

Les cyanures de fer correspondent aux oxydes de fer ; ils sont représentés par les formules suivantes :

Protocyanure FeCy. — Sesqui-cyanure Fe^2Cy^3. — Cyanure magnétique $Fe^3Cy^4 = FeCy,Fe^2Cy^3$ (Pelouze).

CYANOFERRURE DE POTASSIUM.

Le protocyanure de fer se combine avec le cyanure de potassium, et forme un sel jaune que l'on nomme *cyanoferrure de potassium*, qui a pour formule $K^2Cy^3Fe,3HO = 2KCy,FeCy,3HO$.

Ce sel, appelé souvent *prussiate de potasse*, est employé en grandes quantités dans l'industrie. On le prépare en chauffant, en présence du fer, un mélange de carbonate de potasse et de matières animales calcinées ; il se forme, aux dépens de l'azote contenu dans ces matières, du cyanogène qui se combine à la potasse et au fer et il se forme du cyanoferrure de potassium et de la potasse :



$$3KCy + Fe + O = 2KCy + FeCy + KO.$$

On lessive la masse, et on obtient des cristaux de cyanoferrure de potassium par l'évaporation des eaux de lavage.

On prépare aussi en grand le prussiate de potasse en chauffant du charbon chargé d'une dissolution de carbonate de potasse dans un courant d'azote qu'on se procure en faisant passer de l'air atmosphérique sur du coke incandescent qui le dépouille de son oxygène ; le charbon se combine avec l'azote sous l'influence de la potasse ; on le chauffe ensuite avec de l'eau et du carbonate de fer natif qui se trouve abondamment dans certaines localités ; on obtient ainsi une dissolution de cyanoferrure de potassium.

Le cyanoferrure de potassium sert à reconnaître un grand nombre de métaux.

CYANOFERRIDE DE POTASSIUM.

Le sesqui-cyanure de fer peut, comme le protocyanure, se combiner avec le cyanure de potassium et former un sel que l'on nomme *cyanoferride de potassium*, qui est représenté par la formule suivante : $K^3Cy^6Fe^2 = 3KCy,Fe^2Cy^3$. Ce sel sert également de réactif pour caractériser les métaux ; versé dans une dissolution métallique, il donne naissance à un cyanoferride insoluble

dans lequel 3 équivalents du métal remplacent les 3 équivalents de potassium qui se trouvent dans le cyanoferride de potassium.

Le cyanoferride de potassium est le meilleur réactif que l'on puisse employer pour caractériser un sel de fer au minimum qui est précipité en bleu, tandis que les sels de fer au maximum ne sont pas précipités.

Le cyanoferride de potassium s'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de cyanoferrure de potassium :



$$2(K^2Cy^3Fe) + Cl = K^3Cy^6Fe^2 + ClK.$$

La dissolution évaporée donne des cristaux rouges de cyanoferride de potassium.

Le cyanoferride de potassium est employé en teinture pour obtenir la couleur dite *bleu de France*.

Lorsqu'on fait chauffer des tissus de lin, de chanvre, de coton ou de laine dans une dissolution de cyanoferride de potassium contenant de l'acide acétique, il se forme peu à peu une matière bleue, sans doute identique au bleu de Prusse, qui se fixe solidement sur l'étoffe.

On donne le nom de *bleu de Prusse* à un composé bleu formé par la combinaison du protocyanure avec le sesquicyanure de fer. Le bleu de Prusse a pour formule $Fe^7Cy^9, 9HO$; on le prépare en précipitant un sel de fer au maximum par le cyanoferrure de potassium.

Au lieu d'employer le sulfate ou l'azotate de peroxyde de fer, on préfère souvent précipiter le sulfate de protoxyde de fer par le cyanoferrure de potassium, et traiter le précipité, d'abord par l'hypochlorite de chaux, et ensuite par l'acide chlorhydrique faible ; le bleu, après avoir été lavé, est d'une nuance pure et très-belle. Les proportions suivantes sont celles qui paraissent donner le meilleur résultat :

Cyanoferrure de potassium	10	parties.
Sulfate de protoxyde de fer	11	—
Chlorure de chaux dissous dans 100 parties d'eau	1 1/2	—
Acide chlorhydrique dans 100 parties d'eau	5	—

Nous donnons ici deux tableaux indiquant les couleurs des précipités formés par le cyanoferrure et le cyanoferride de potassium dans les dissolutions métalliques.

(*) **Couleurs des précipités formés par le cyanoferrure de potassium dans les dissolutions métalliques.** — *Sels de magnésium, calcium, strontium, baryum.* — Précipité blanc cristallin dans les liqueurs très-concentrées ; pas de précipité dans les liqueurs étendues.

Yttrium. — Précipité blanc, pas de précipité avec l'acétate.

Cérium. — Précipité blanc.

Lanthane. — Précipité blanc.

Thorium. — Précipité blanc.

Zirconium. — Jaune-serin, soluble dans un excès de réactif.

Manganèse. — Blanc, devenant ensuite rose.
Protoxyde de fer. — Blanc, bleuissant à l'air.
Peroxyde de fer. — Bleu foncé.
Étain. — Blanc.
Zinc. — Blanc.
Cadmium. — Blanc.
Cobalt. — Vert d'herbe.
Nickel. — Vert-pomme.
Chrome. — Vert-gris.
Molybdène. — Brun foncé.
Vanadium. — Jaune tirant sur le vert.
Antimoine. — Blanc.
Titane. — Rouge-brun, soluble dans un excès de réactif.
Uranium. — Couleur de sang.
Bismuth. — Blanc.
Protoxyde de cuivre. — Blanc.
Bi-oxyde de cuivre. — Brun pourpré.
Plomb. — Blanc.
Bi-oxyde de mercure. — Blanc, se décomposant rapidement en bi-cyanure de mercure soluble, et protocyanure de fer qui bleuit à l'air.
Argent. — Blanc, bleuissant à l'air.
Palladium. — Olive.
Or. — Blanc.

(*) **Couleurs des précipités formés par le cyanoferride de potassium dans les dissolutions métalliques.**
Sels de protoxyde de fer. — Bleu.
— *d'uranium*. — Brun rougeâtre.
— *de titane*. — Jaune brunâtre.
— *manganèse*. — Gris brunâtre foncé.
— *cobalt*. — Brun rougeâtre foncé.
— *nickel*. — Brun jaunâtre.
— *cuivre*. — Brun jaunâtre sale.
Sels de mercure. — Jaune.
— *d'argent*. — Jaune orangé.
— *de bismuth*. — Brun jaunâtre.
— *de zinc*. — Jaune orangé.

(*) SULFURES DE FER.

Le soufre a une grande affinité pour le fer : ces deux corps se combinent dans les proportions suivantes :

Sous-sulfure de fer............	Fe^8S ;
Autre sous-sulfure..............	Fe^2S ;
Protosulfure de fer............	FeS ;
Sesquisulfure de fer	Fe^2S^3 ;
Bisulfure de fer (pyrite)........	FeS^2 ;
Pyrite magnétique.............	$Fe^7S^8 = FeS^2,6FeS = Fe^2S^3,5FeS$;
Persulfure de fer..............	FeS^3.

Nous ne parlerons que des sulfures les plus importants.

(*) PROTOSULFURE DE FER. Fe,S.

Équiv. = 550 ou 44.

Ce sulfure s'obtient artificiellement en chauffant en vase clos un mélange de soufre et de fer en lames minces ; le métal se recouvre d'un corps à reflet métallique, cassant, qui est le protosulfure de fer. Il renferme presque toujours un excès de soufre qu'on lui enlève en le chauffant au feu de forge dans un creuset brasqué ; le soufre en excès se transforme en sulfure de carbone.

On peut l'obtenir à l'état d'hydrate, en précipitant un sel de protoxyde de fer par un sulfure alcalin :



$$SO^3,FeO + KS = SO^3,KO + FeS.$$

Ce corps est noir, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins ; cette dissolution est d'un beau vert.

Exposé à l'air, il absorbe l'oxygène et se transforme en sulfate de fer.

Le protosulfure de fer est assez rare dans la nature ; il se rencontre quelquefois dans les mines de houille, où sa présence occasionne souvent des accidents : il produit, en effet, en s'oxydant à l'air, assez de chaleur pour enflammer le charbon de terre ; on cite plusieurs exemples d'incendies de mines ou de masses de houille qui ont eu pour cause la présence du protosulfure de fer.

Le soufre et le fer peuvent agir l'un sur l'autre à la température ordinaire, sous l'influence de l'humidité, et donner naissance à du sulfure de fer qui est éminemment inflammable.

On obtient ce sulfure en mêlant dans un ballon 60 parties de limaille de fer, 40 parties de soufre et la quantité d'eau nécessaire pour en faire une pâte consistante ; le fer et le soufre s'unissent, et cette combinaison produit assez de chaleur pour volatiliser une partie de l'eau. Si le produit est exposé ensuite à l'air, il s'enflamme en dégageant de l'acide sulfureux et de la vapeur d'eau ; lorsqu'on le recouvre de sable, il produit quelques-uns des phénomènes apparents des volcans et projette le sable ; ce qui a fait donner à cette préparation le nom de *volcan de Lémery*, du nom de son auteur.

(*) SESQUISULFURE DE FER. Fe^2S^3.

Équiv. = 1300,0 ou 104.

On prépare ce sulfure en faisant passer, à la température de 100°, un courant d'acide sulfhydrique sur du sesqui-oxyde de fer. Le sesquisulfure de fer est d'une couleur grisâtre, tirant sur le jaune ; il n'est pas attirable par l'aimant ; quand on le

chauffe, il se décompose en dégageant du soufre et se transforme en pyrite magnétique.

On peut le préparer par voie humide, en versant un sel de sesqui-oxyde de fer dans un sulfure alcalin.

Ce sulfure se trouve dans la nature uni au protosulfure de cuivre et constitue ainsi la *pyrite de cuivre*, qui est le minerai de cuivre le plus abondant.

(*) BISULFURE DE FER. FeS^2.

Équiv. = 750 ou 60.

Ce composé est le plus important de tous les sulfures de fer. Il porte le nom de *pyrite martiale*.

On peut le préparer en chauffant avec précaution le protosulfure de fer avec la moitié de son poids de soufre.

On l'a obtenu cristallisé en petits octaèdres d'un jaune de laiton, en mêlant de l'oxyde de fer, du soufre et du sel ammoniac, et en chauffant le mélange au bain de sable à une température assez élevée pour volatiliser le sel ammoniac (M. Wœhler).

On a pu aussi reproduire la pyrite cristallisée par des procédés galvaniques.

On produit aussi du bisulfure de fer en faisant passer de l'acide sulfhydrique sur du peroxyde de fer porté à une température qui doit dépasser 100°. Si l'on opère sur de l'oxyde de fer cristallisé, le sulfure conserve la forme cristalline de l'oxyde. Cette transformation se réalise souvent dans la nature; on l'appelle *épigénie*. Le phénomène inverse peut également se présenter ; on trouve le sulfure de fer transformé en oxyde et ayant la forme de la pyrite.

Le bisulfure de fer se rencontre ordinairement cristallisé en cubes ou en dodécaèdres d'un jaune de laiton ; sa densité est 4,981 ; il est assez dur pour faire feu au briquet.

Lorsqu'on calcine la pyrite à l'abri de l'air, elle perd une partie de son soufre et se transforme en pyrite magnétique. Grillée à l'air, elle dégage de l'acide sulfureux, et se change en peroxyde de fer. Quelques variétés de pyrites se conservent à l'air sans altération, mais d'autres s'oxydent rapidement, s'effleurissent en absorbant l'oxygène de l'air, et se transforment en sulfate de fer : $FeS^2 + O^7 = SO^3, FeO + SO^3$.

La pyrite qui s'effleurit le plus facilement est la *pyrite blanche* ou *sperkise*. Cette propriété est attribuée généralement à la présence d'une petite quantité de protosulfure ou de sesquisulfure. La forme de la pyrite blanche est le prisme droit rhomboïdal.

La pyrite n'est attaquée que par l'acide azotique, l'eau régale et l'acide sulfurique concentré et bouillant.

Les pyrites sont employées dans la fabrication de l'acide sulfurique ; lorsqu'on les grille à l'air, il se dégage de l'acide sulfureux que l'on fait arriver dans les chambres de plomb, et

si la température a été assez élevée, il ne reste que du sesquioxyde de fer. Elles peuvent servir aussi à la préparation du soufre ; par la distillation, elles se changent en pyrite magnétique en dégageant du soufre ; le résidu fixe, exposé à l'air, se transforme en sulfate de fer.

(*) PYRITE MAGNÉTIQUE. Fe^7S^8.

Équiv. = 4050 ou 324.

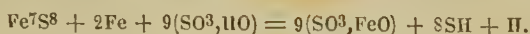
La nature présente une variété de sulfure de fer qui est attirable à l'aimant ; on la nomme *pyrite magnétique*. On peut la considérer comme formée de 6 parties de protosulfure de fer unies à 1 partie de bisulfure. $Fe^7S^8 = FeS^2,6FeS = Fe^2S^3,5FeS$.

La pyrite magnétique est le plus stable de tous les sulfures de fer ; elle peut être obtenue artificiellement par les méthodes suivantes :

1° En portant du fer au rouge blanc, et le mettant alors en contact avec du soufre : si l'on applique un canon de soufre sur une barre de fer chauffée au rouge blanc, le sulfure de fer qui se forme entre en fusion et s'écoule, la barre finit par être percée ;

2° En chauffant du fer jusqu'au rouge blanc, et en introduisant le métal dans un creuset où se trouve du soufre en fusion : le sulfure de fer tombe au fond du creuset.

Le sulfure de fer préparé artificiellement sert souvent dans les laboratoires pour faire l'acide sulfhydrique ; on le traite alors par l'acide sulfurique étendu ; si le sulfure contient du fer libre, il se dégage un mélange d'hydrogène et d'acide sulfhydrique :



$$Fe^7S^8 + 2Fe + 9(SO^3,HO) = 9(SO^3,FeO) + 8SH + H.$$

SULFATE DE PROTOXYDE DE FER. FeO,SO^3.

Equiv. = 950 ou 75,20.

L'acide sulfurique ne se combine qu'en une seule proportion avec le protoxyde de fer ; ce sulfate est neutre : on l'appelait autrefois *couperose verte, vitriol vert*.

Le sulfate de fer a une saveur styptique ; il n'est pas vénéneux ; il est soluble dans deux fois son poids d'eau froide, et dans les trois quarts de son poids d'eau bouillante. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques qui contiennent 45,5 pour 100 d'eau, ou 7 équivalents.

Si le sulfate de fer cristallise à la température de 80° en présence d'un excès d'acide, il ne retient plus que 3 équivalents d'eau.

Lorsqu'on chauffe à 100° le sulfate de fer, il perd 6 équivalents d'eau, mais le septième équivalent résiste à cette tempé-

rature, et n'est expulsé que par une chaleur plus forte ; le sel devient alors d'un blanc grisâtre, et reprend sa couleur verte en présence de l'eau. On obtient le sulfate de fer sous forme d'une poudre blanche cristalline, quand on verse dans sa dissolution de l'alcool ou de l'acide sulfurique concentré ; ce précipité retient 1 équivalent d'eau.

Le sulfate de fer porté au rouge sombre se décompose et produit du peroxyde de fer, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre : $2(SO^3,FeO) = Fe^2O^3 + SO^2 + SO^3$. Comme on n'arrive jamais, dans l'industrie, à dessécher complétement le sulfate de fer, l'acide sulfurique qui se dégage dans cette calcination retient toujours une certaine quantité d'eau. (Voir *Acide sulfurique de Nordhausen.*)

Une dissolution de sulfate de fer exposée à l'air absorbe l'oxygène, devient d'un vert foncé, et laisse bientôt déposer un sulfate de peroxyde basique, qui a pour formule : $SO^3,2Fe^2O^3$. La liqueur retient un sel de fer, dont la base est l'oxyde de fer magnétique Fe^2O^3,FeO. Lorsque l'action de l'air est prolongée, le sulfate de fer peut se transformer complétement en un mélange de deux sulfates de sesqui-oxyde, l'un neutre et l'autre basique.

Tous les corps oxydants, tels que le chlore, les acides hypoazotique et azotique, transforment le sulfate de protoxyde de fer en sulfate de peroxyde.

Le sulfate de fer absorbe très-facilement le bi-oxyde d'azote et se colore en brun : cette absorption a lieu généralement pour tous les sels de fer au minimum, et la quantité de gaz absorbée est telle que le protoxyde du sel de fer pourrait être transformé en sesqui-oxyde par l'oxygène du deutoxyde d'azote. Il se forme dans ce cas une combinaison peu stable, qui dégage du deutoxyde d'azote lorsqu'on la soumet à une évaporation dans le vide, et qui produit un dégagement d'ammoniaque par l'action des alcalis.

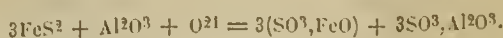
Préparation. — On peut obtenir le sulfate de protoxyde de fer en traitant le fer par l'acide sulfurique étendu :



$$SO^3,HO + Fe = SO^3,FeO + H.$$

Mais on prépare ordinairement ce sel en exposant à l'air des pyrites efflorescentes, des pyrites préalablement grillées, ou des schistes pyriteux, qui absorbent l'oxygène et se transforment en sulfate de protoxyde de fer.

Comme, dans cette oxydation, il se forme une quantité d'acide sulfurique plus que suffisante pour saturer le protoxyde de fer, l'excès d'acide se combine à l'alumine contenue dans l'argile mélangée à la pyrite, et forme du sulfate d'alumine :



$$3FeS^2 + Al^2O^3 + O^{21} = 3(SO^3,FeO) + 3SO^3,Al^2O^3.$$

Lorsque la sulfatisation est complète, on reprend la masse

par l'eau, et l'on évapore la liqueur, qui laisse déposer des cristaux de sulfate de protoxyde de fer. Le sulfate d'alumine reste dans les eaux mères ; il est converti en alun au moyen du sulfate de potasse ou du sulfate d'ammoniaque. (Voyez *Alun*.)

Le sulfate de fer fabriqué en grand n'est pas pur ; il contient ordinairement des sels de cuivre, de zinc, de manganèse, d'alumine, de magnésie et de chaux. Pour le débarrasser du cuivre, on met dans sa dissolution des lames de fer qui précipitent le cuivre. Il est fort difficile de séparer les autres sels, qui sont presque tous isomorphes avec le sulfate de protoxyde de fer.

Usages. — Le sulfate de fer est employé pour produire l'acide sulfurique de Nordhausen et le colcothar. Il sert à monter les cuves d'indigo et à précipiter l'or de ses dissolutions ; il entre dans la préparation des fonds noirs en teinture, dans celle de beaucoup de mordants et de couleurs ferrugineuses ; il est employé dans la fabrication du bleu de Prusse et de l'encre. Il sert à précipiter la poudre d'or qu'on emploie dans la peinture sur porcelaine, etc.

(*) CARBONATE DE FER. FeO,CO^2.

Équiv. = 725 ou 58.

Le carbonate de protoxyde de fer est insoluble dans l'eau ; on peut le préparer par double décomposition en traitant un sel de protoxyde de fer par un carbonate alcalin. Il est d'un blanc jaunâtre, et se transforme à l'air en hydrate de sesqui-oxyde de fer.

On peut obtenir le carbonate de protoxyde de fer en petits cristaux en chauffant à 150°, dans un tube fermé aux deux bouts, un mélange de carbonate de chaux et de protochlorure de fer, ou en décomposant, dans les mêmes circonstances, le sulfate de fer par le carbonate de soude. Des procédés analogues peuvent être appliqués à la reproduction d'un certain nombre de minéraux (M. de Sénarmont).

Le carbonate de fer est soluble dans une eau qui contient de l'acide carbonique. La plupart des eaux ferrugineuses renferment du carbonate de fer dissous dans de l'acide carbonique.

On trouve le carbonate de fer dans la nature. Il est souvent cristallisé en rhomboèdres, et porte le nom de *fer spathique*. Il est ordinairement mélangé avec des carbonates de manganèse, de magnésie et de chaux.

Le carbonate de fer est considéré comme un minerai de fer d'excellente qualité. Il se rencontre en rognons ou en amas dans les terrains houillers. Il constitue presque tous les minerais de fer que l'on exploite en Angleterre.

EXTRACTION DU FER

On donne le nom de *minerai de fer* à toute substance contenant assez de fer pour que son exploitation puisse être faite industriellement. Comme de petites quantités de phosphore, de soufre ou d'arsenic, ôtent au fer toute sa ténacité, on rejette les minerais dans lesquels le fer est uni à l'un ou à l'autre de ces corps. On exploite cependant un minerai formé d'hydrate de peroxyde de fer et de phosphate de fer; il donne des fontes phosphoreuses, applicables à certains usages.

Les seuls minerais exploités généralement sont :

L'oxyde de fer magnétique, Fe^3O^4;

Le peroxyde de fer anhydre ou fer oligiste, Fe^2O^3;

L'hydrate de peroxyde de fer, Fe^2O^3, HO (*limonite,* fer *oolithique,* ou *hématite brune*).

Le carbonate de protoxyde de fer (fer spathique ou fer carbonaté des houillères), FeO,CO^2.

Les métallurgistes divisent les minerais de fer en deux espèces principales, les *mines terreuses* et les *mines en roches.* Les premières sont formées par de l'hydrate de peroxyde de fer; les secondes comprennent toutes les autres espèces.

Les différents minerais de fer contiennent toujours des matières étrangères, appelées *gangues,* formées principalement de silice et d'alumine en proportions variables.

On réduit toujours les minerais de fer par le charbon, en suivant deux méthodes dont nous donnerons ici le principe.

Supposons d'abord que l'on fasse cette réduction en chauffant le minerai au contact du charbon, sans ajouter aucun *fondant;* la gangue se combine avec une partie de l'oxyde de fer; il se forme ainsi des silicates basiques très-fusibles, qui s'expriment facilement sous le choc du marteau qu'on emploie pour battre la masse spongieuse du métal réduit. Cette masse s'agrége et donne du fer ductile. C'est le procédé qui est encore en usage dans les *forges catalanes;* on ne l'applique qu'à des minerais très-riches, car on perd une quantité de fer d'autant plus grande que le minerai renferme plus de gangue.

Dans le traitement des minerais ordinaires, on ajoute une base qui puisse rendre la gangue fusible; cette base est la chaux. Il se forme ainsi un silicate double d'alumine et de chaux qui est beaucoup moins fusible que le silicate d'alumine et de fer; aussi est-on obligé d'employer une température très-élevée. Le fer se combine avec une petite quantité de carbone; il passe ainsi à l'état de *fonte* et devient complétement liquide. Cette méthode, dans laquelle on opère un fondage général de la gangue et du métal réduit, porte le nom de *procédé des hauts fourneaux.*

Avant de traiter un minerai par la méthode catalane ou par celle des hauts fourneaux, on doit le soumettre à une série d'opérations qui constitue la *préparation des minerais.*

Préparation des minerais. — Les mines terreuses ne sont pas soumises au grillage; on se contente de les laver dans un courant d'eau, en les remuant à la pelle, ou au moyen d'une machine appelée *patouillet.*

Le patouillet se compose d'une caisse demi-cylindrique, dans laquelle tourne l'arbre d'une roue hydraulique; cet arbre porte des bras de fer qui agitent le minerai placé dans la caisse et soumis à l'action d'un courant d'eau continu. L'eau bourbeuse s'écoule constamment par un déversoir.

Lorsque les minerais sont en roche, on commence par les concasser au moyen de pilons mécaniques qu'on nomme des *bocards*, de là le nom de *bocardage* donné à l'opération. Dans quelques pays on soumet le minerai à une calcination qui le désagrége. Cette opération a pour but de rendre le minerai moins dur, plus poreux, plus facile à réduire, et d'expulser l'eau et l'acide carbonique qu'il renferme.

On peut exécuter le grillage en tas à l'air libre, ou dans des enceintes de maçonnerie, ou bien dans des fours à cuisson continue semblables aux fours à chaux.

MÉTHODE CATALANE.

La méthode catalane a pour résultat de donner immédiatement du fer malléable, sans passer par la fonte.

Quand on ajoute des minerais très-manganésifères dans le foyer, les scories deviennent riches en manganèse, pauvres en fer, et il se produit de l'acier naturel en proportion très-notable.

Le minerai n'est soumis à la réduction qu'après avoir été grillé.

Dans la méthode catalane, la silice contenue dans la gangue produit avec l'oxyde de fer un silicate de fer fusible, qui constitue les scories. On perd ainsi une grande quantité d'oxyde de fer, et 100 parties de minerai donnent en moyenne 33 pour 100 de fer métallique.

Les fourneaux dans lesquels s'opère la réduction sont des creusets rectangulaires; les parois sont revêtues de plaques de fonte épaisses, et le fond est formé d'une pierre de grès réfractaire (*fig.* 108).

Le combustible employé généralement dans les forges catalanes est le charbon de bois.

Pour rendre la combustion énergique, on fait arriver, au moyen d'une tuyère de cuivre *c*, un courant d'air dans le creuset.

La machine soufflante, appelée *trompe*, se compose d'un tuyau vertical A percé de trous à sa partie supérieure, dans lequel on fait arriver un courant d'eau en B qui entraîne de l'air dans sa chute; l'eau abandonne cet air dans une vaste caisse C, et s'écoule par un orifice inférieur, pendant que l'air sort par la tuyère, qui communique avec la partie supérieure de la caisse. Le combustible employé est ordinairement le charbon de bois.

On commence par introduire dans le creuset du charbon incandescent jusqu'au-dessus de la tuyère, et l'on divise le creuset en deux parties au moyen d'une pelle. D'un côté on place le mi-

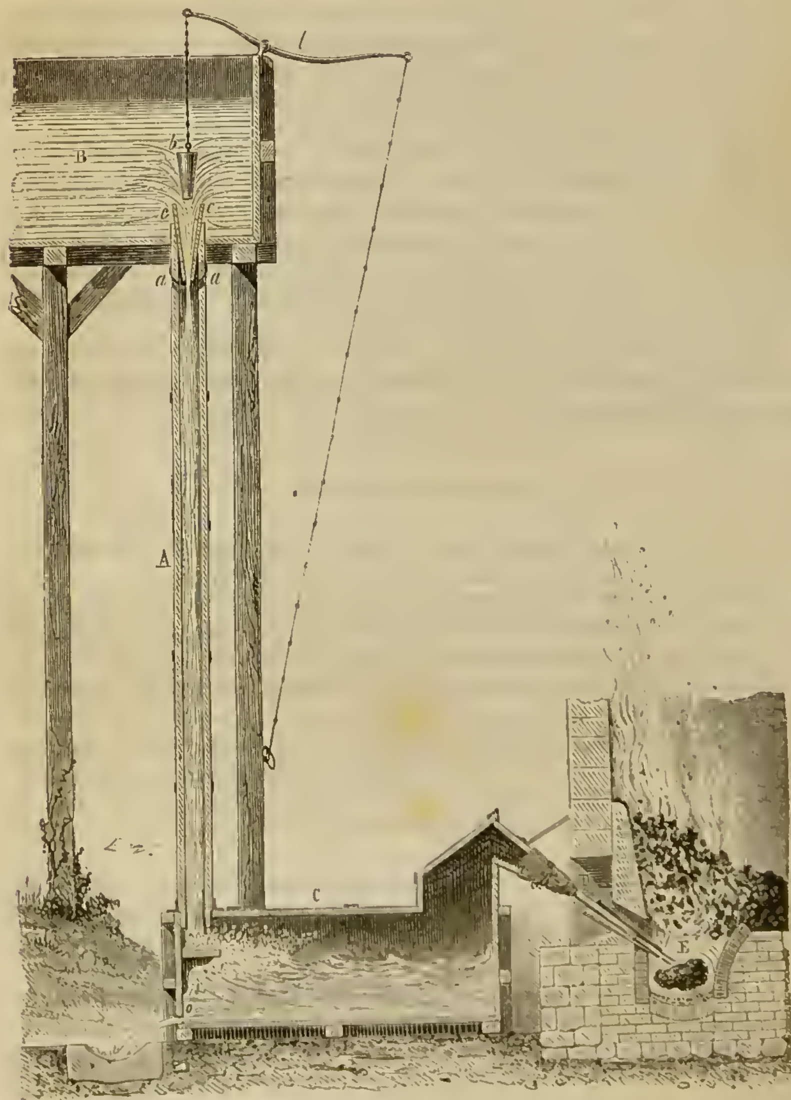


Fig. 103.

nerai, et de l'autre le charbon. Le combustible est toujours mis du côté de la tuyère. Lorsque le creuset est chargé, on retire la pelle qu'on avait placée pour empêcher le mélange du minerai et du charbon.

Lorsque le chargement est fait, on donne le vent d'abord avec précaution, et ensuite aussi fort que possible.

L'ouvrier doit alors remuer la masse avec un crochet : à un certain moment de l'opération il laisse écouler les scories, et lorsqu'il juge que la réduction est complète, il ramasse les grumeaux de fer disséminés dans la masse agglutinée, et en forme une masse appelée *loupe*, qu'il enlève et qu'il porte sous un lourd marteau mû par une roue hydraulique; les scories s'écoulent sous l'action du marteau, le métal s'agrége ; on le divise au moyen de forts couteaux en *lopins*, qui sont forgés et étirés en barre.

Dans les foyers catalans, une opération dure ordinairement six heures. On traite en une seule fois environ 470 kilogrammes de minerai qui consomment 500 kilogrammes de charbon et produisent 150 kilogrammes de fer *marchand*.

Le procédé des forges catalanes donne du fer nerveux de bonne qualité; mais il ne peut s'appliquer qu'aux minerais très-riches. Le fer que l'on obtient ainsi est souvent mélangé de petits grains d'acier qui l'empêchent d'être laminé facilement; mais ce fer aciéreux est très-recherché pour certains usages.

Nous décrirons maintenant le procédé des hauts fourneaux dans lequel le fer est réduit en fonte, et qui permet l'exploitation des minerais même très-pauvres.

FABRICATION DE LA FONTE.

Le traitement des minerais de fer dans les hauts fourneaux exige un fondage complet : le fer réduit s'unit avec une petite quantité de carbone, et produit de la fonte qui est fusible; les différentes substances qui forment la gangue doivent elles-mêmes entrer en fusion à l'aide de fondants convenables; elles forment ainsi le *laitier*.

Lorsque la gangue d'un minerai est argileuse, on y ajoute, pour la faire entrer en fusion, une certaine quantité de carbonate de chaux que les ouvriers appellent *castine*, et qui forme avec la silice un silicate d'alumine et de chaux fusible à la température élevée du haut fourneau.

Si la gangue est calcaire, on mélange le minerai avec une matière siliceuse que l'on nomme *erbue*. Mais le plus souvent on mélange en proportion convenable le minerai calcaire avec un minerai siliceux.

Le revêtement intérieur d'un haut fourneau est construit en briques réfractaires et en pierres siliceuses pouvant supporter une température très-élevée sans entrer en fusion.

Leur forme est celle de deux troncs de cône opposés base à base, réunis au moyen d'une courbure douce, pour éviter dans l'intérieur du fourneau les angles rentrants qui nuiraient à la marche de la flamme ou à celle des minerais; souvent aussi les deux cônes sont opposés base à base, sans courbure douce au raccordement (*fig.* 109).

Le tirage d'un fourneau ordinaire serait tout à fait insuffisant pour produire dans le haut fourneau la température qui doit déterminer la fusion du laitier et de la fonte; on y fait arriver

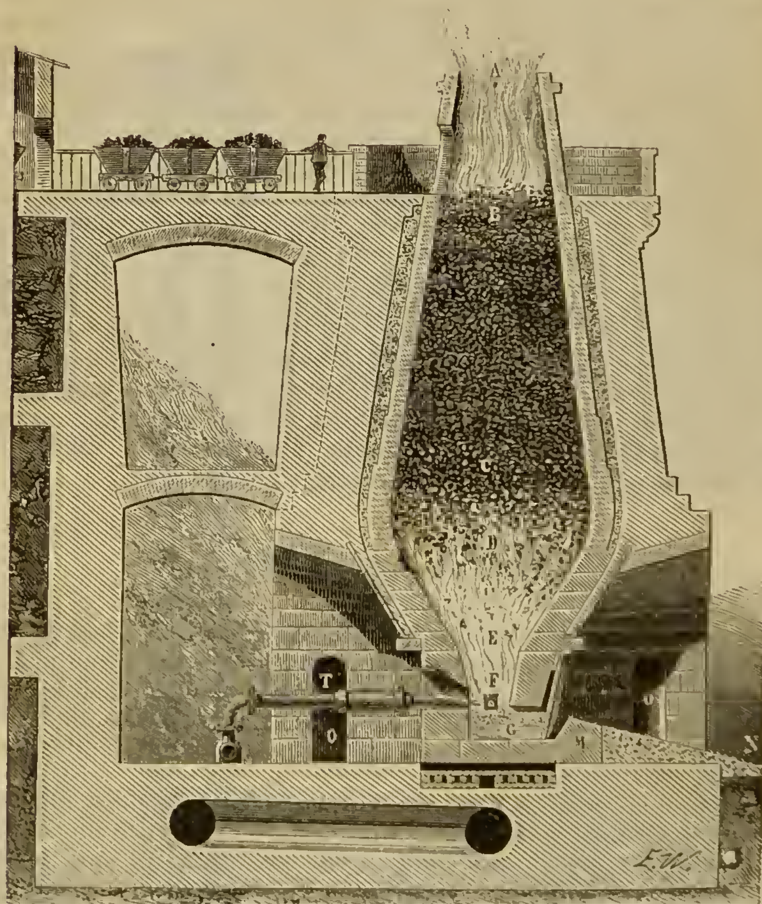


Fig. 109.

le vent d'une, deux ou trois tuyères à la fois, qui sont alimentées par une machine soufflante mue par une machine à vapeur.

Un haut fourneau se compose de différentes parties qui ont chacune un nom particulier.

On appelle *gueulard* l'ouverture supérieure du haut fourneau AB, qui est circulaire; c'est par le gueulard que se charge le fourneau, et que l'on introduit des couches alternatives de minerai, de combustible et de fondant.

La partie BC, appelée *cuve*, fait suite au gueulard.

La partie CD représente le *ventre* du fourneau.

L'espace DE est appelé l'*étalage* ou les *étalages*. C'est dans cette

partie que commencent la carburation du fer et la réduction par le charbon.

C'est dans la partie EF, qui est presque cylindrique et que l'on nomme *ouvrage*, que la température est le plus élevée.

Le charbon contenu dans l'ouvrage, se combinant à l'oxygène de l'air, se transforme en acide carbonique dans le voisinage des tuyères. Cet acide carbonique, en s'élevant, rencontre du charbon incandescent qui le ramène à l'état d'oxyde de carbone. Celui-ci arrive dans la cuve, où il trouve le minerai chauffé au rouge sombre ; il le réduit en repassant à l'état d'acide carbonique (1).

Le recouvrement du creuset est soutenu par deux pièces de fonte qui portent les noms de *tympe* et de *tacret.*

La paroi antérieure du creuset est formée par une forte pierre M, qui porte le nom de *dame.*

Au-dessus de la dame est une ouverture par laquelle s'écoule constamment le laitier sur un plan incliné MN.

A côté de la dame se trouve un canal qui va du fourneau au sol de l'atelier, et qui sert à conduire la fonte lorsqu'on fait la *coulée.* Pendant la réduction, le *trou de coulée* est fermé par un tampon d'argile mélangée de poussier de charbon.

La fonte vient s'écouler dans des moules de sable, et forme une masse qui porte le nom de *gueuse* ; dès que la gueuse est coulée, l'ouvrier a soin de la recouvrir de sable pour rendre le refroidissement plus lent.

La *tuyère* est l'ouverture par laquelle l'air pénètre dans le fourneau ; elle se trouve au-dessus du creuset.

(1) Si l'on puise du gaz à différentes hauteurs dans le haut fourneau, comme l'a fait Ebelmen, on trouve que la colonne gazeuse qui s'élève peu à peu de la tuyère au gueulard contient de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'azote et de l'hydrogène provenant de la vapeur d'eau amenée par l'air des tuyères. Les proportions de ces gaz sont indiquées dans le tableau suivant :

	VOISINAGE de LA TUYÈRE.	A 0m,67 AU-DESSUS de LA TUYÈRE.	AU VENTRE.	A LA MOITIÉ de LA CUVE.	AU GUEULARD.
Acide carbonique...	8,11	0,16	0,17	0,68	7,15
Oxyde de carbone...	16,53	36,15	34,01	35,12	28,37
Hydrogène.........	0,26	0,99	1,35	1,48	2,01
Azote.............	75,10	62,70	64,47	62,72	62,47
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Les gaz qui sortent du gueulard peuvent y brûler en produisant une très-forte élévation de température. On utilise depuis quelques années cette chaleur pour échauffer l'air que l'on injecte par les tuyères. On obtient ainsi une économie de combustible. On peut utiliser également cette chaleur pour chauffer les chaudières des machines soufflantes.

La tuyère n'est pas ordinairement dans la direction de la dame MN, elle se trouve dans la direction perpendiculaire. Dans les hauts fourneaux qui ont trois tuyères, la troisième est placée dans la paroi du creuset qui est opposée à la dame (*rustine*).

On donne le nom de *buse* à l'extrémité du conduit d'air. Comme la buse doit supporter une température très-élevée, on l'entoure souvent d'une double enveloppe de fonte ou de cuivre dans laquelle circule constamment un courant d'eau froide : on peut alors l'exposer à la température du rouge blanc sans qu'elle entre en fusion.

On ne coule la fonte que toutes les douze ou vingt-quatre heures ; cet intervalle de temps varie avec la hauteur du fourneau et les dimensions du creuset.

L'enveloppe extérieure d'un haut fourneau, appelée *muraillement*, est traversée par des canaux destinés au dégagement de l'humidité, ce qui évite les fendillements dans la construction.

Le fourneau se charge par le haut ; on établit un plan incliné qui sert à monter le minerai et le combustible sur la plate-forme. Souvent aussi on adosse le fourneau à une hauteur, en ayant le soin de l'isoler du terrain pour éviter les infiltrations d'eau.

On pratique en général à la partie inférieure du haut fourneau des canaux destinés à réunir et à faire écouler les eaux.

La *chemise* du fourneau est construite en pierres ou en briques très-réfractaires. Elle est séparée du muraillement extérieur par une couche de sable ou de scories qui empêche les pertes de chaleur, et permet aux parois de se dilater sans se fendre, parce qu'alors le sable se déplace.

Cette disposition donne aussi la facilité de réparer l'intérieur du fourneau sans toucher au muraillement.

Les combustibles généralement employés dans les hauts fourneaux sont le charbon de bois, le coke et le bois. On donne la préférence au coke dans toutes les localités où la houille peut être obtenue à un prix peu élevé.

La hauteur des fourneaux varie avec la nature des combustibles que l'on emploie. Elle est de 15 mètres pour les fourneaux au charbon de bois, et peut aller jusqu'à 20 mètres et souvent plus, pour les fourneaux qui sont alimentés par le coke, parce qu'il faut une température beaucoup plus forte pour fondre le laitier, qui contient un excès de chaux que l'on a ajoutée pour absorber le soufre provenant du coke.

La fonte au coke contient d'ailleurs du silicium, dû à ce que, à une très-haute température, la silice est réduite par le verre.

Lorsque le fourneau est construit, on procède à la mise en feu.

Pour le dessécher, on met d'abord du feu dans la chambre qui précède la dame. Il s'établit alors par le gueulard un tirage qui enlève une partie de l'humidité ; on attend quelques jours avant de mettre du charbon dans le creuset ; lorsqu'on pense que toute l'humidité s'est dégagée, on introduit du charbon dans le creuset, on l'allume, on emplit peu à peu l'ouvrage, et on

charge entièrement le fourneau de charbon, sans ajouter de minerai.

La dessiccation du fourneau peut durer douze à quinze jours.

Quand le fourneau est en plein feu, on ajoute à chaque charge une petite quantité de minerai que l'on augmente successivement.

Lorsque le métal paraît dans l'ouvrage, on donne le vent d'abord avec lenteur ; le courant d'air ne doit prendre toute sa vitesse qu'au bout de deux ou trois jours.

Suivons maintenant la colonne descendante formée par le minerai, le fondant et le combustible : à la partie supérieure de la cuve, le minerai se dessèche, se déshydrate ; puis, s'échauffant peu à peu, il arrive au rouge sombre dans la partie inférieure de la cuve où il est réduit par l'oxyde de carbone. Le fer ainsi réduit descend dans les étalages avec sa gangue, le fondant et le charbon. Là, sous l'influence d'une très-haute température, la gangue passe à l'état de silicate double d'alumine et de chaux, le fer à l'état de fonte. La fonte et le laitier se liquéfient complétement en traversant l'ouvrage et tombent dans le creuset, où le laitier plus léger reste à la surface ; dès qu'il déborde la dame, il s'écoule sur le plan incliné, d'où on l'enlève au fur et à mesure qu'il se solidifie. Au bout de 12 ou 24 heures, suivant la dimension du haut fourneau, le creuset est rempli ; on enlève le tampon d'argile, et la fonte coule dans de petits canaux creusés sur le sol de l'usine.

Le haut fourneau, une fois allumé, marche d'une manière continue. On ne l'arrête que pour y faire des réparations, c'est-à-dire au bout de douze à quinze mois.

La fonte obtenue dans les premières coulées est toujours de la fonte blanche, parce que la température n'est pas encore assez élevée ; ce n'est que lorsque le fourneau prend une allure régulière qu'il se forme de la fonte grise, si toutefois la nature des minerais le permet.

AFFINAGE DE LA FONTE.

La fonte est affinée dans des usines qui portent le nom de *forges*.

Le but de l'affinage est de décarburer la fonte et de transformer le silicium qu'elle contient en acide silicique, qui forme ensuite avec l'oxyde de fer du silicate de fer.

On affine la fonte par deux procédés différents :

1° L'affinage au charbon de bois qui s'opère dans de petits foyers, ou *feux d'affinerie* : on le nomme souvent *procédé comtois* ;

2° La méthode anglaise qui s'exécute dans des fours à *puddler* chauffés à la houille.

Nous décrirons d'abord le premier procédé.

Avant de soumettre la fonte à l'affinage, on commence dans

quelques usines par la faire fondre, on la coule dans des rigoles plates, et on la brise en morceaux. Cette opération préliminaire porte le nom de *mazéage*.

Un foyer ou feu d'affinerie comtois est une cavité prismatique à base rectangulaire horizontale, limitée par quatre parois verticales formées de plaques de fonte; on y brûle du charbon de bois, et la température est assez élevée pour qu'on puisse décarburer la fonte, souder toutes les parties du métal purifié, le forger et l'étirer en barres.

L'air qui doit déterminer la combustion du charbon est introduit dans le foyer au moyen d'une ou de deux tuyères qui traversent une des parois verticales du creuset appelée *varme*.

Lorsque le foyer est rempli de charbon incandescent, on fait avancer la fonte sur des rouleaux au-dessus du foyer; elle entre en fusion et tombe au fond du creuset. La fonte est ordinairement mélangée à une certaine quantité de scories et d'oxyde de fer.

On peut diviser l'affinage en deux périodes. Dans la première, la fonte se trouve en présence de l'oxyde de fer qui la décarbure par son oxygène en se réduisant lui-même (M. Chevreul). Tous les efforts de l'ouvrier tendent donc à multiplier les contacts de la fonte et de l'oxyde de fer.

Dans la seconde période, la fonte est soulevée avec un ringard, afin de la *désorner*, c'est-à-dire de la séparer des *sornes* ou scories qui sont adhérentes au fond ou aux angles du foyer. La fonte désornée est présentée au vent de la tuyère, qui oxyde le silicium et forme du silicate de fer. Lorsqu'elle est en partie affinée, elle retombe au fond du feu où la décarburation s'achève. Alors l'ouvrier *avale la loupe*, c'est-à-dire qu'il réunit toutes les parties de fer affiné, pour en former une loupe qu'il

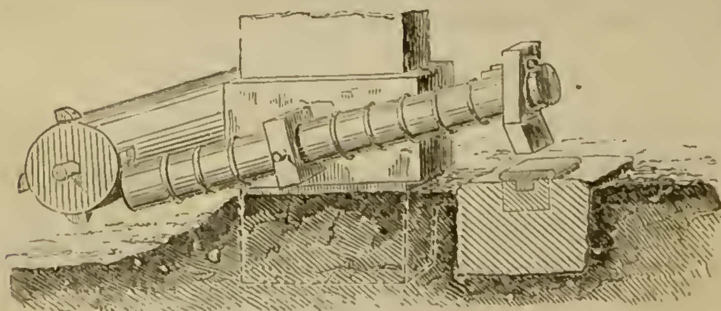


Fig. 110.

porte ensuite sous le marteau (*fig.* 110); c'est ce que l'on appelle *cingler la loupe*.

La loupe est partagée en deux *lopins*, qui sont réchauffés au rouge soudant et étirés ensuite sous le marteau en deux chauffes.

L'étirage au martinet ne se fait que pour le petit fer.

Affinage à la houille par le procédé anglais. — L'emploi du coke dans les hauts fourneaux a dû faire penser à tirer parti de ce combustible ou de la houille, dans l'affinage de la fonte. Mais cette opération ne pouvait se faire dans les foyers ordinaires d'affinage, parce que le métal en contact avec le coke se sulfure rapidement et devient cassant.

On a remplacé alors les feux d'affinage par des fours dans lesquels la fonte est chauffée par la flamme seule du combustible.

Dans ce procédé, l'affinage comprend trois opérations. La première se fait dans les *fineries*, qui ressemblent beaucoup aux foyers d'affinage ; la seconde, dans un four à réverbère qui porte le nom de *four à puddler ;* la troisième, dans un autre four à réverbère que l'on nomme *four à réchauffer.*

Les *fineries* (*fig.* 111) se composent d'un creuset revêtu intérieurement de plaques de fonte recouvertes d'argile et

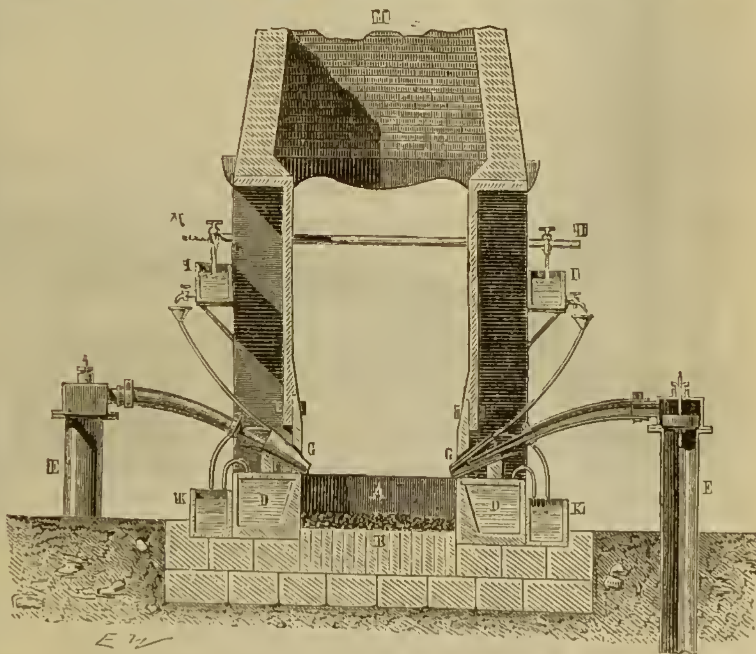


Fig. 111.

portant un trou par lequel on fait couler les scories et la fonte.

Le creuset est surmonté d'une cheminée. Deux tuyères placées presque en face l'une de l'autre amènent le vent à la surface du bain.

On introduit du coke dans le creuset sur lequel on pose 1000 à 1200 kilogrammes de fonte, et on élève assez la température pour que la fonte devienne très-liquide.

Au bout d'une heure et demie environ, on la coule dans un bassin large et peu profond, et on la refroidit avec de l'eau pour qu'elle devienne cassante. On obtient ainsi le *fine métal*.

Dans cette première opération, la fonte s'est débarrassée en grande partie de son soufre et de son phosphore, et même d'une partie du charbon, du manganèse et du silicium qu'elle contenait.

Pour décarburer complétement la fonte, on la chauffe ensuite dans le four à *puddler* en la brassant continuellement avec des scories riches en fer et des battitures; cette opération a pour but de faire réagir l'oxyde de fer sur la fonte afin de brûler complétement le carbone qu'elle contient.

La sole du four à *puddler* (*fig.* 112) est légèrement incli-

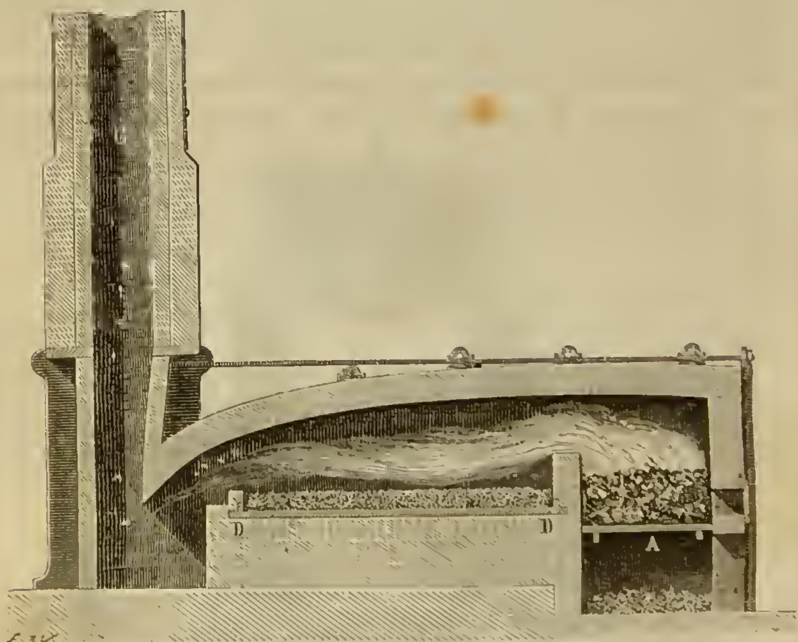


Fig. 112.

née : elle est faite en briques très-réfractaires; on la recouvre ordinairement de scories broyées ou de sable.

A mesure que l'opération avance, on voit la fonte prendre une consistance de plus en plus pâteuse; on dit dans ce cas qu'elle *prend nature*; elle dégage de l'oxyde de carbone; lorsque la décarburation est opérée, on porte la température au blanc soudant : on forme avec le fer une *balle* ou *loupe* que l'on porte d'abord sous le marteau à cingler et ensuite sous les *cylindres dégrossisseurs* (*fig.* 113).

Les cylindres sont cannelés et présentent des rainures dont la section diminue successivement. On introduit le fer cinq ou six

fois entre les cannelures, en suivant leur ordre de décroissement *a*, *b*, *c*; on réduit ainsi le fer en barres ordinairement méplates. La pression exercée par les cylindres est si énergique, que les scories jaillissent avec force, et que le fer se laisse comprimer en quelque sorte comme une éponge.

Après le travail de l'affinage, on retrouve dans les scories, le silicium, le phosphore, le soufre, qui existaient primitivement dans la fonte.

Pour terminer l'affinage du fer, on le coupe lorsqu'il est encore rouge; on en forme des paquets que l'on porte au blanc soudant dans le *four à réchauffer*, et que l'on soumet de nouveau à l'action des cylindres, dont les cannelures vont en diminuant progressivement, et varient de forme suivant celle des échantillons que l'on veut obtenir. Cette opération porte le nom de *corroyage*; on fait souvent subir au fer puddlé un second et même quelquefois un troisième corroyage.

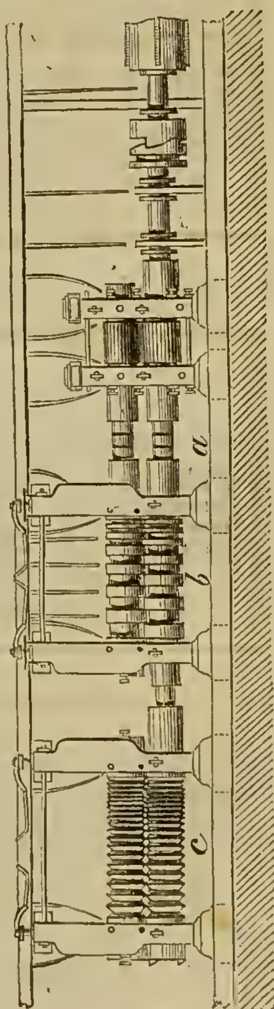


Fig. 113.

FONTES.

Lorsque le minerai de fer est soumis dans les hauts fourneaux à l'action du combustible, il donne naissance à une substance plus fusible que le fer qui prend le nom de *fonte*.

La fonte n'est pas formée seulement de fer et de carbone; elle contient quelques corps étrangers, tels que le silicium, le manganèse, le phosphore, qui exercent souvent une grande influence sur ses propriétés.

Les fontes sont divisées en trois espèces principales, savoir : la *fonte noire*, la *fonte grise*, et la *fonte blanche*.

On peut ajouter à ces trois espèces la *fonte truitée*, qui est un mélange de fonte blanche et de fonte grise.

On distingue aussi une espèce particulière de fonte qui provient du traitement des minerais manganésifères, et que l'on nomme *fonte blanche manganésifère*.

Avant d'indiquer les propriétés de ces différentes fontes, nous ferons connaître leur composition.

	FONTES GRISES obtenues PAR LE CHARBON DE BOIS.		FONTE GRISE DU BERRY obtenue par un mélange de coke et de charbon de bois.
	CHAMPAGNE.	NIVERNAIS.	
Carbone	2,100	2,254	2,139
Silicium	1,060	1,030	1,920
Phosphore	0,869	1,043	0,188
Manganèse	trace.	trace.	trace.
Fer	95,971	95,673	95,573
	100,000	100,000	100,000

Fontes grises au coke.

	PAYS DE GALLES.			FRANCHE-COMTÉ.	CREUZOT.
Carbone	2,450	2,550	1,666	2,800	2,021
Silicium	1,620	1,200	3,000	1,160	3,490
Phosphore	0,780	0,440	0,492	0,351	0,604
Manganèse	trace.	trace.	trace.	trace.	trace.
Fer	95,150	95,810	94,842	95,689	93,885
	100,000	100,000	100,600	100,000	100,000

Fontes au charbon de bois, par M. Berthier.

	Fer et manganèse.	Carbone.	Silicium.
Bélabre	96,77	2,95	0,28
Autrey	96,20	3,50	0,30
Bèze	96,88	3,05	0,07
Saint-Dizier	96,00	3,60	0,40
Suède	95,30	4,20	0,50
Trédion	95,90	3,60	0,50
Lohe	96,05	3,50	0,45

Fontes blanches obtenues par le charbon de bois.

Carbone	2,324	2,636	2,690	2,441
Silicium	0,840	0,260	0,230	0.230
Phosphore	0,703	0,280	0,162	0,185
Manganèse	trace.	2,137	2.590	2,490
Fer	96,133	94,687	94,328	94,654
	100,000	100,000	100,000	100,000

Certaines variétés de fonte contiennent plus de carbone que celles qu'indiquent les tableaux précédents; la proportion du

carbone peut quelquefois s'élever dans les fontes jusqu'à 4 et 5 pour 100 ; cette composition s'approche de celle d'un carbure à proportions définies représenté par la formule Fe^4C.

Fonte noire. — Cette fonte peut prendre l'empreinte du marteau ; elle se casse facilement ; sa texture présente de gros grains au milieu desquels on aperçoit très-distinctement du graphite ; la présence de ce corps lui donne sa couleur caractéristique. La fonte a donc la propriété de dissoudre du charbon sous l'influence de la chaleur, et de le laisser déposer sous la forme de graphite quand elle se refroidit lentement. La fonte noire est plus fusible que les autres fontes ; lorsqu'on la traite par les acides, elle dégage de l'hydrogène mêlé d'un hydrogène carboné doué d'une odeur fétide, et laisse un abondant résidu de graphite.

Cette fonte se produit dans les hauts fourneaux lorsqu'on a employé un excès de charbon relativement au minerai ; elle est très-recherchée pour les moulages en seconde fusion.

Fonte grise. — La fonte grise provient en général de minerais de bonne qualité, lorsque le haut fourneau fonctionne régulièrement ; sa couleur est d'un gris foncé, et quelquefois d'un gris clair. Sa cassure est grenue ; elle est toujours poreuse ; elle ne prend jamais un beau poli. Sa densité varie entre 6,79 et 7,05. Elle se laisse limer, couper au ciseau et forer facilement. Traitée par les acides, elle laisse un résidu de graphite, qui est moins considérable que pour la fonte noire. La fonte grise contient toujours une quantité notable de silicium.

Cette fonte exposée à l'air s'oxyde avec plus de rapidité que la fonte blanche, parce qu'elle est plus poreuse que cette dernière.

Lorsqu'après avoir fondu la fonte grise, on la refroidit subitement en la jetant dans de l'eau froide, on lui fait éprouver une sorte de trempe et on la transforme en *fonte blanche*. Cette modification se produit toujours partiellement lorsqu'une fonte grise est refroidie trop brusquement ; la fonte devient alors beaucoup plus dure et plus cassante ; on peut, du reste, l'adoucir en la faisant fondre de nouveau et refroidir lentement. Toutes les fontes blanches ne s'adoucissent pas par le recuit ; celles qui contiennent du manganèse restent toujours blanches.

L'effet de la trempe est d'empêcher la séparation du carbone et du fer unis dans la matière fondue.

Certaines fontes grises au bois, coulées dans des manchons de fer épais, éprouvent une sorte de liquation ; la partie qui s'est refroidie en premier lieu ne contient environ que 1 ou 1,5 pour 100 de charbon ; elle est très-dure et présente la plupart des propriétés de l'acier ; tandis que les parties centrales sont riches en carbone et beaucoup moins dures. On profite souvent

de cette propriété pour durcir à la surface les cylindres de fonte qui servent à la confection des laminoirs.

Le phosphore contenu dans les fontes grises diminue leur ténacité, mais augmente leur fluidité, et les rend propres au moulage des objets d'art.

La fonte grise sert, soit pour le moulage en première fusion, soit pour l'affinage.

Fonte blanche. — Nous avons dit que l'on peut obtenir une fonte blanche en refroidissant subitement la fonte grise ; mais les fontes blanches ordinaires se produisent dans le haut fourneau, soit en réduisant les minerais manganésifères, soit en employant un excès de minerai par rapport au charbon.

Un refroidissement dans le fourneau ou le traitement d'un minerai sulfureux donnent en général de la fonte blanche.

La fonte blanche a un éclat métallique ; elle est quelquefois d'un blanc d'argent ; lorsqu'elle est manganésifère, elle cristallise souvent en pyramides quadrangulaires volumineuses. Sa densité varie entre 7,44 et 7,84.

La fonte blanche est très-dure ; elle ne peut être entamée par la lime et casse sous le marteau sans en recevoir l'empreinte. Elle résiste à l'écrasement mieux que la fonte grise. Elle est plus fusible que la fonte grise, mais reste toujours à l'état de fusion pâteuse, tandis que la fonte grise acquiert une grande fluidité.

Les fontes blanches sont d'autant plus dures qu'elles contiennent plus de charbon. On les emploie quelquefois au moulage, mais elles sont presque toujours affinées. Les fontes manganésifères servent en général à la fabrication des aciers de forges ou des fers aciéreux.

ACIERS.

On donne le nom d'*acier* à un carbure de fer contenant des traces de silicium et de phosphore, et dans lequel la proportion de carbone ne dépasse jamais un centième. L'acier contient plus de charbon que le fer du commerce et moins que la fonte.

Voici la composition de quelques aciers :

	Anglais, 1re qualité.	Isère.	Français, 1re qualité.	Français, 2e qualité.
Carbone	0,62	0,65	0,65	0,94
Silicium	0,03	0,00	0,04	0,08
Phosphore	0,03	0,08	0,07	0,11
Fer	99,32	99,27	99,24	98,87
	100,00	100,00	100,00	100,00

(Gay-Lussac.)

L'acier peut contenir en outre de petites quantités d'azote, d'arsenic, de soufre, d'aluminium, de chlore, de manganèse, de cuivre, d'antimoine, de tungstène, de vanadium, de titane, etc. ; mais ces différents corps sont considérés comme étran-

gers à la constitution véritable de l'acier. Les minerais de fer manganésifères sont éminemment propres à la fabrication de l'acier.

L'acier est plus dur que le fer ; il peut prendre un beau poli, sa texture présente des grains très-fins, égaux et serrés. Il est sonore et rend des sons agréables.

L'acier que l'on porte à une température rouge, et que l'on refroidit subitement, éprouve le phénomène de la *trempe* ; il devient excessivement dur, très-cassant, et peut même rayer le verre. Cette propriété de l'acier est celle dont les arts tirent le plus grand parti.

La dureté d'une trempe dépend de la température à laquelle l'acier a été porté, et du corps qu'on emploie pour le refroidir.

Pour produire une trempe très-dure, il faut porter l'acier au rouge blanc et le plonger dans de l'eau très-froide, ou mieux dans du mercure.

Les trempes douces s'obtiennent en refroidissant l'acier dans des corps gras ou dans de la résine en fusion.

Quelquefois, dans les arts, on trempe l'acier en le chauffant à une température élevée et en le refroidissant subitement. Mais, le plus souvent, on fait subir à l'acier une trempe plus forte que celle qu'il doit garder, et on le recuit à des températures variables pour lui donner le degré de dureté que l'on désire. Pendant le recuit, l'acier perd d'autant plus de dureté qu'on le chauffe à une température plus élevée.

L'ouvrier apprécie le point convenable pour le recuit, en profitant de la propriété que présente l'acier de prendre des teintes qui varient avec la température à laquelle il a été exposé.

Ces teintes sont dues à la formation d'une couche très-mince d'oxyde de fer qui produit les phénomènes des anneaux colorés. La chaleur donne à l'acier les teintes suivantes :

A 220°, jaune clair ;
245°, jaune d'or ;
255°, brun ;
265°, pourpre ;
285 à 290°, bleuâtre ;
300°, indigo ;
320°, vert d'eau.

Les rasoirs, les canifs sont recuits au jaune ; les ciseaux, les couteaux se recuisent au brun ; les ressorts de montres, au bleu ; les ressorts de voitures, au rouge brun.

L'acier éprouve par la trempe une modification comparable à celle de la fonte. Après la trempe, le carbone ne se trouve plus dans le même état qu'avant cette opération. En effet, l'acier non trempé, traité par un acide, se dissout en laissant un résidu très-sensible de graphite ; le carbone se dégage à l'état de carbure d'hydrogène.

La trempe fait aussi varier la densité de l'acier. Avant la trempe, la densité de l'acier est 7,738, et après elle devient 7,704. L'acier perd sa sonorité lorsqu'on le trempe, et ne rend plus que des sons ternes et voilés.

Nous dirons à quels signes on peut reconnaître le meilleur acier : 1° un acier de bonne qualité, trempé à une faible chaleur, devient très-dur ; 2° sa dureté est uniforme dans toute sa masse ; 3° après la trempe, il résiste au choc sans se rompre et ne perd sa dureté que par un recuit très-intense ; 4° il se soude avec facilité et sans se fendiller ; 5° il montre dans sa cassure un grain fin et égal ; il est très-dense et convient à la confection des objets polis.

On divise les aciers en quatre variétés principales: l'*acier naturel*, l'*acier de cémentation*, l'*acier fondu*, l'*acier damassé*, puis ensuite, l'*acier puddlé*, et l'*acier corroyé*.

Pour obtenir l'acier, on a recours à deux procédés complétement distincts : 1° on peut décarburer partiellement la fonte; c'est ainsi qu'on prépare l'*acier naturel* et l'*acier puddlé;* 2° on peut aussi carburer le fer, on a alors l'*acier de cémentation*.

Acier naturel. — Cet acier porte souvent aussi le nom d'*acier de forge* ou d'*acier de fonte*. On l'obtient en affinant incomplétement la fonte dans des creusets profonds au contact de l'air ou sous l'influence de l'oxyde de fer qui la décarburent. La fonte contient plus de carbone que l'acier ; on comprend donc qu'en enlevant à la fonte une certaine partie de son carbone, on puisse la transformer en acier. Dans la préparation de l'acier naturel, on emploie toujours de la fonte manganésifère, par les raisons qui ont été indiquées en parlant des forges catalanes.

L'opération se fait dans un foyer comparable aux feux d'affinerie, contenant la fonte en fusion et une certaine quantité de battitures de fer.

Cet acier est principalement employé à la confection des instruments aratoires.

Dans l'extraction du fer par la méthode catalane, on carbure quelquefois assez le fer pour le transformer en acier naturel.

On prépare depuis quelques années un acier qui porte le nom d'*acier puddlé,* que l'on obtient en puddlant incomplétement une fonte de bonne qualité.

Acier de cémentation. — La cémentation est une opération dans laquelle on acière le fer en le chauffant pendant longtemps au contact du charbon en poudre. Le fer se combine alors avec 1 centième environ de carbone, et se transforme en acier.

On se sert, pour la cémentation, de creusets ou de caisses de terre ou de briques réfractaires, qui sont placées de telle manière dans le fourneau que la flamme les enveloppe de tous côtés. Les caisses sont remplies de couches alternatives d'une matière charbonneuse, nommée *cément*, et de barreaux de fer ; les barreaux métalliques ne doivent pas se toucher. On place dans les caisses des tiges de fer nommées *éprouvettes*, que l'on retire de temps en temps, et dont on se sert pour apprécier les

progrès de la cémentation. La température ne doit pas être assez élevée pour faire entrer l'acier en fusion.

On a beaucoup varié d'opinion sur la nature des céments qui conviennent le mieux pour la production de l'acier ; on ajoute ordinairement au charbon une petite quantité de cendres et de sel marin.

On cémente quelquefois de petites pièces de fer par un procédé qui porte le nom de *trempe en paquets*, et qui consiste à chauffer dans des caisses de tôle de fer, de fonte ou de terre, des objets de fer avec un cément composé de charbon, de suie, de cendres et de sel marin.

L'acier de cémentation est ordinairement recouvert d'ampoules; c'est ce qui lui fait donner dans le commerce le nom d'*acier poule*.

Lorsqu'on veut diminuer la dureté de la surface d'un acier, qu'on le destine, par exemple, au travail du burin, on le chauffe, pendant cinq ou six heures, à une chaleur blanche, dans de la limaille de fer.

Les méthodes de fabrication de l'acier de cémentation et surtout de l'acier naturel donnent rarement un acier homogène, tenace et élastique. Lorsqu'on ne veut pas, ou qu'on ne peut pas le ramener par la fusion à une homogénéité parfaite, il est nécessaire de le *corroyer* d'une manière analogue à celle qui est employée pour le fer. Cet acier prend dans le commerce le nom d'*acier corroyé*.

Acier fondu. — Cet acier est le plus homogène et le plus estimé. On l'obtient en fondant, dans des creusets brasqués, de l'acier de cémentation coupé en petites barres et recouvert de charbon. Quand l'acier est devenu liquide, on le coule dans des lingotières en fonte, puis on le martèle et on l'étire en barres. Il est très-dur; il peut prendre un peau poli, et présente souvent la propriété précieuse de se tremper par la seule action de l'air. Nous donnons dans la figure 114 le fourneau qui sert à fondre l'acier dans des creusets d'argile réfractaire.

Acier damassé. — On donne ce nom à une variété d'acier qui se recouvre d'une espèce de moiré lorsqu'on le traite par des acides étendus : on le nomme souvent *acier Wootz* ou *acier indien*.

On obtient un acier propre au damassage en laissant refroidir lentement de l'acier riche en carbone; il se forme alors dans la masse des carbures de fer en proportion définie qui peuvent cristalliser et apparaître ensuite par l'action des acides (M. Bréant).

On a obtenu également un acier damassé comparable à l'acier Wootz, en fondant du fer de bonne qualité avec 2 centièmes de noir de fumée ou de coke. Lorsqu'on se sert de ce dernier charbon, l'acier contient en général quelques millièmes d'aluminium; on a du reste signalé la présence de ce métal dans plusieurs aciers damassés venant de l'Inde.

On forme également des aciers damassés, en alliant à l'acier ordinaire du chrome, du platine, de l'aluminium.

On a fabriqué de très-belles lames damassées en alliant à de l'acier de petites quantités de tungstène ou de molybdène (le duc de Luynes). La méthode la plus sûre pour obtenir un acier propre au damassage, consiste à fondre dans un creuset réfrac-

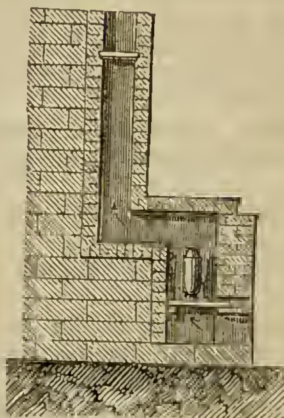


Fig. 114.

taire 5 kilogrammes de fer très-pur avec 1/12 de graphite, 1/32 de battitures de fer, 1/24 de dolomie servant de flux. Pour faire apparaître le damassage, on décape l'acier avec du sulfate de fer contenant une certaine quantité de sulfate d'alumine. L'acier damassé ainsi préparé paraît être beaucoup plus dur que le meilleur acier fondu (M. Anocoff).

PROCÉDÉ BESSEMER.

La méthode métallurgique due à M. Bessemer a pour but d'obtenir directement de l'acier fondu en faisant passer un courant d'air dans la fonte liquide. La découverte capitale de M. Bessemer est d'avoir reconnu que ce courant d'air traversant une masse de fonte liquide, loin de le refroidir comme on aurait pu le croire, l'échauffe, au contraire, par suite de la combustion des corps plus oxydables que le fer qui se trouvent dans la fonte.

La disparition de ces corps se fait successivement et dans un ordre qui dépend de leur oxydabilité et de leur affinité pour le fer.

Ce nouveau procédé d'affinage n'exige donc aucune consommation de charbon ; les métalloïdes contenus dans la fonte sont les véritables combustibles qui, en s'oxydant, produisent la température utile à l'opération.

Lorsqu'une fonte contient les éléments de l'acier, et en outre

des corps nuisibles que le courant d'air peut enlever sans détruire l'aciération, l'acier Bessemer est obtenu immédiatement, en arrêtant l'affinage au moment où les corps inutiles ont été oxydés.

Mais, dans la plupart des cas, pour produire un acier pur et surtout d'une qualité déterminée, on a intérêt à éliminer complétement tous les métalloïdes qui existent dans la fonte, à produire du fer et même du fer azoté ou brûlé; on reconstitue ensuite l'acier en mélangeant le fer fondu avec une fonte aciéreuse.

La fabrication de l'acier par la méthode Bessemer est alors d'une simplicité merveilleuse; elle revient à introduire dans du fer fondu, et complétement affiné, des quantités variables de matières aciéreuses qui se trouvent dans une fonte convenablement choisie.

L'appareil dans lequel se fait l'élaboration, et auquel M. Bessemer a donné le nom de *convertisseur* (*converter*), consiste en une sorte de cubilot mobile autour d'un axe horizontal formé de plaques de tôle boulonnées et garni intérieurement de terre réfractaire (*fig.* 115).

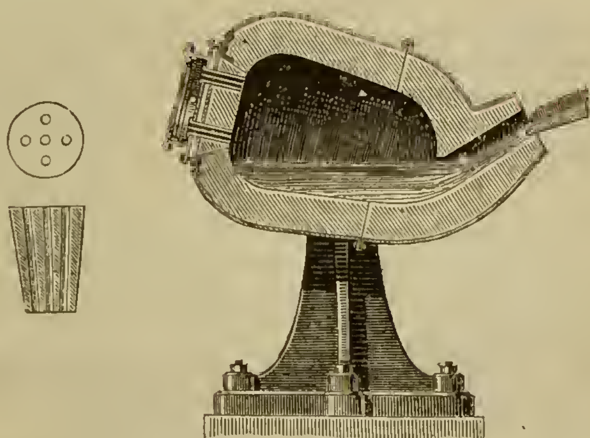


Fig. 115.

Le fond de ce cubilot porte une plaque de fonte trouée, destinée à laisser passer les tuyères qui y sont vissées par leur partie inférieure, et qui viennent déboucher au fond du vase, en restant entourées de lut réfractaire. Au-dessous des tuyères se trouve un cylindre métallique, fermé par une plaque de fonte clavetée, de même dimension que celle qui supporte les tuyères : l'air y est amené par un tuyau qui permet aux tuyères de conserver leur activité, quelle que soit la position de l'appareil. Le dôme porte une ouverture par laquelle s'échappent les étincelles.

La manœuvre de l'appareil est faite au moyen d'engrenages

mus à la main, ou à l'aide de machines. La cornue est d'abord remplie de charbons allumés, dont on entretient la combustion très-active, jusqu'à ce que l'intérieur de la cornue ait acquis une température très-élevée. On renverse alors l'appareil pour le débarrasser du charbon qu'il contient; puis, en lui donnant la position qui est indiquée dans la figure 115, où son axe est horizontal, on y fait arriver la fonte par une conduite; on donne au vent toute sa force, on relève l'appareil dans la position de l'axe vertical et l'opération commence.

La première impression de l'air sur la fonte produit un grand nombre d'étincelles : au bout de quelques minutes, on voit apparaître une flamme assez courte, rougeâtre, qui va sans cesse en croissant et en s'éclaircissant pendant la durée de l'opération. Avec quelque habitude, on trouve dans cette flamme des indications précieuses pour la conduite de l'opération.

On peut, comme en Suède, arrêter la soufflerie, et par conséquent l'oxydation du métal, lorsque la fonte est arrivée au point de transformation où elle est convertie en acier.

Mais, en général, on préfère dépasser ce point, et on continue le courant d'air jusqu'à ce que la cessation presque subite de la flamme brillante et volumineuse indique l'instant où la fonte est sur le point de se transformer en fer. On ajoute alors au métal une quantité déterminée de bonne fonte au bois manganésée, ordinairement $\frac{1}{10}$. L'appareil est relevé pendant un instant; le métal est soumis à l'action d'un courant d'air rapide qui opère le mélange de la fonte et du fer, puis versé dans une grande poche en fer. Cette poche, enduite d'argile réfractaire, est percée d'une ouverture à la partie inférieure. Cette ouverture est fermée par une soupape conique en terre réfractaire pouvant se manœuvrer facilement. On transporte, au moyen d'une grue, l'acier en fusion au-dessus des moules; on soulève la soupape, et l'acier fondu s'écoule, tout à fait exempt de scories, en un jet vertical, tombant directement au fond des moules sans en toucher les parois.

Nos fontes françaises non phosphoreuses, fabriquées au coke ou au charbon de bois, donnent des aciers excellents, lorsqu'on les traite avec intelligence dans le nouvel appareil.

La production de l'acier fondu en grande masse, obtenu avec des fontes au coke par le procédé Bessemer, est une véritable révolution métallurgique dont nous devons faire ressortir ici toute l'importance.

M. Fremy a développé les avantages du nouveau mode d'aciération dans le rapport qu'il a publié à la suite de l'Exposition universelle de Londres de 1862. Nous empruntons à ce travail les considérations suivantes.

Les aciers fondus sont produits par des méthodes différentes, parmi lesquelles on peut citer : 1° la fusion de l'acier cémenté; 2° l'aciération au creuset de fers aciéreux, par un mélange de charbon et d'oxyde de manganèse; 3° la fusion d'un mélange de fonte et de fer aciéreux; 4° le procédé Bessemer.

Les trois premières méthodes peuvent donner sans aucun

doute des résultats excellents, mais la fusion de l'acier n'a encore été obtenue d'une manière pratique qu'au creuset contenant 20 kilogrammes d'acier.

Lorsqu'il s'agit de couler une grosse pièce d'acier, pesant par exemple 10,000 kilogrammes, on comprend toutes les difficultés que présente le maniement de 500 creusets chauffés dans 125 fours qui doivent donner au même moment l'acier convenablement fondu.

En outre, la préparation de l'acier fondu par les méthodes anciennes exige toujours l'emploi de fers spéciaux, aciéreux, d'un prix très-élevé, et une consommation de combustible considérable qui, en partant du minerai, représente en poids six à sept fois celui de l'acier produit.

La méthode Bessemer présente les avantages suivants :

1° L'acier Bessemer, convenablement préparé, offre toutes les qualités que l'industrie, la guerre et la marine peuvent demander à l'acier fondu en grande masse ; il est homogène, plus dur et plus résistant que le fer ; comme il résulte du mélange du fer fondu avec une fonte aciéreuse, il peut être produit avec tous les degrés de dureté qu'exigent les applications, en modifiant les proportions de fer et de fonte.

2° L'acier Bessemer qui se produit à une température très-élevée, qui est celle de la fusion du fer, est très-fluide au moment de sa formation ; il ne contient dans sa masse qu'un petit nombre de bulles ; on peut donc le couler rapidement dès qu'il sort de l'appareil et donner ainsi à l'acier une première forme qui est achevée ensuite, presque sans déchet, par le martelage ou le laminage.

3° L'aciération Bessemer est une des opérations les plus simples de la métallurgie ; elle se fait en quelques minutes et peut être confiée à des ouvriers même peu habiles ; elle présente la régularité d'une réaction chimique et ne dépend plus des tours de main ou de l'adresse de l'ouvrier ; elle remplace toutes les opérations si longues de l'aciération, qui sont l'affinage pour fer, la cémentation et la fusion au creuset.

4° Les appareils Bessemer donnent, suivant leur capacité, de 1,000 à 3,000 et 10,000 kilogrammes d'acier, et permettent d'obtenir, en combinant plusieurs de ces appareils et en réunissant leur production, des masses énormes d'acier fondu. Un atelier Bessemer, contenant deux appareils de 3,000 kilogrammes, remplace 6 à 7 foyers d'affinage, 9 fours à puddler travaillant pendant vingt-quatre heures, et 300 creusets pour la fusion de l'acier.

5° Presque toutes les fontes au coke non phosphoreuses et peu sulfureuses peuvent être employées dans l'aciération Bessemer. C'est là le point important du nouveau procédé qui doit être pris en très-sérieuse considération par tous les pays qui ne possèdent pas de minerais à acier, et chez lesquels le combustible est rare.

La consommation du combustible dans le procédé Bessemer, en y comprenant le chauffage des appareils, n'atteint pas les $\frac{1}{10}$ du poids de l'acier obtenu ; tandis que, dans l'ancienne

méthode, le poids du combustible employé est six à sept fois plus fort que celui de l'acier produit.

(*) ANALYSE DES FONTES ET DES ACIERS.

Les fontes et les aciers peuvent contenir, outre le fer et le carbone, des proportions variables de silicium, d'aluminium, de manganèse, de phosphore et de soufre.

Dosage du silicium.

On dissout la fonte ou l'acier dans l'eau régale ; on évapore la liqueur à sec ; le résidu est mêlé avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de soude, on le chauffe au rouge dans un creuset de platine, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, et on évapore de nouveau à sec ; la silice devient insoluble ; on la lave avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et on la pèse ; le poids du silicium est déduit de la quantité de silice qu'on détermine de cette manière.

Dosage du carbone.

On ne peut déterminer la proportion du carbone d'une fonte en la traitant par un acide et pesant le résidu ; en effet, on sait qu'une grande partie du carbone, et souvent même la totalité, se dégage à l'état de carbure d'hydrogène.

On analyse la fonte en la brûlant avec du chromate de plomb dans un appareil à analyse organique ; on introduit à l'extrémité du tube à combustion du chlorate de potasse qui, en dégageant de l'oxygène, complète la combustion de la fonte et chasse l'acide carbonique qui reste dans le tube : la fonte est transformée en oxyde de fer et en acide carbonique ; cet acide se dissout dans l'appareil de Liebig qui contient de la potasse ; on détermine ainsi son poids, et par conséquent celui du carbone. Le soufre, s'il en existe dans la fonte, reste à l'état de sulfate de plomb dans le tube à combustion ; on le dose dans une autre expérience (M. Regnault).

Dosage du phosphore.

Pour déterminer la quantité de phosphore contenue dans une fonte, on dissout la fonte dans l'eau régale ; on sépare la silice par une évaporation à sec et par des lavages avec de l'eau acidulée ; on verse dans la liqueur un carbonate alcalin ; l'acide phosphorique se précipite alors à l'état de phosphate de fer basique, mélangé à de l'oxyde de fer.

Le précipité est traité par un excès de potasse au creuset d'argent, et transformé en phosphate de potasse qu'on sépare de

l'oxyde de fer au moyen de l'eau ; la liqueur sursaturée par un acide est mêlée avec un excès de chlorure de calcium et précipitée par l'ammoniaque qui forme du phosphate de chaux dont la composition est connue.

On peut encore ajouter dans le phosphate de potasse une quantité de sel de fer au maximum, contenant une proportion d'oxyde de fer connue, et verser ensuite de l'ammoniaque. On obtient ainsi un mélange de phosphate de fer et de peroxyde de fer dont on détermine le poids ; on en retranche la quantité connue de peroxyde de fer provenant du sel de fer ajouté : la différence donne l'acide phosphorique, et par conséquent la proportion de phosphore contenue dans la fonte.

Enfin le phosphate de potasse, neutralisé par un acide, pourrait être précipité par un sel de plomb ; le phosphate serait dosé alors à l'état de phosphate de plomb.

Dosage du soufre.

On dose le soufre d'une fonte en dissolvant la fonte dans l'eau régale, en évaporant la liqueur à sec, reprenant le résidu par l'eau acidulée, et précipitant le fer par la potasse. La liqueur est ensuite rendue acide par un excès d'acide azotique, et précipitée par l'azotate de baryte ; il se forme du sulfate de baryte, d'où l'on déduit la quantité de soufre.

(*) ESSAI D'UN MINERAI DE FER.

Cet essai a pour but de déterminer la richesse du minerai, la qualité de la fonte qu'il peut donner, et ensuite la nature de sa gangue, afin de connaître la proportion de castine ou d'erbue qu'il faut ajouter pour faire entrer le minerai en fusion. Cette analyse se fait ordinairement par la *voie sèche ;* ce mode d'essai présente l'avantage de réaliser, en petit, l'opération qui se pratique en grand dans le haut fourneau.

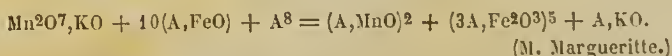
On introduit dans un creuset brasqué de 19 à 20 grammes de minerai réduit en poudre et mélangé avec le fondant. On le soumet à la température d'un feu de forge pendant deux heures. Quand le creuset est refroidi, on en retire le culot, qui se compose de scorie et de fonte ; on en détermine le poids ; on sépare ensuite facilement la fonte que l'on pèse ; la scorie est dosée par différence.

Analyse d'un minerai de fer par le permanganate de potasse.

Ce mode d'analyse s'applique aux minerais et aux alliages de fer ; il est d'une exécution facile et comporte plus d'exactitude que l'essai dans un creuset brasqué ; on peut également l'employer pour l'analyse des mélanges ou des combinaisons de

protoxyde et de sesqui-oxyde de fer, tels que les battitures, les laitiers, etc., etc. Il est fondé sur l'action des sels de protoxyde de fer sur le permanganate de potasse.

Lorsqu'on verse, dans une dissolution acide et très-étendue d'un sel de fer au maximum, une dissolution de permanganate de potasse, le fer se peroxyde sur-le-champ, en empruntant de l'oxygène au permanganate qu'il décolore. Tant qu'il reste du fer au minimum, le permanganate se décompose à mesure qu'on le verse, et la liqueur prend une teinte jaune pâle très-faible, due au sel de sesqui-oxyde de fer ; mais quand tout le fer s'est peroxydé, une seule goutte de permanganate suffit pour communiquer à la liqueur une couleur rose très-nette et facile à reconnaître. Ce changement de teinte indique que l'opération est terminée. La formule suivante rend compte de l'action du permanganate de potasse sur un sel de protoxyde de fer dont l'acide est représenté par A :



$$Mn^2O^7,KO + 10(A,FeO) + A^8 = (A,MnO)^2 + (3A,Fe^2O^3)^5 + A,KO.$$

(M. Margueritte.)

Nouvelle théorie de l'aciération.

M. Fremy a publié dans ces dernières années une nouvelle théorie de l'aciération qui peut être résumée de la manière suivante :

Au lieu de considérer l'acier comme un carbure de fer contenant quelques millièmes de carbone, il faut d'abord admettre l'existence d'une famille d'aciers fournis par la combinaison de plusieurs corps simples avec le fer : on arrive alors à la définition suivante de l'acier :

Un acier est la première modification que le fer peut éprouver lorsqu'il se combine seulement à quelques millièmes d'un corps simple.

Il paraît impossible de donner à l'acier une autre définition et de chercher à le caractériser par quelques-unes de ses propriétés physiques, telles que l'action de la trempe, la fusibilité, l'élasticité ou la nature du grain ; car tous ces caractères varient avec la nature du corps simple qui a produit l'acier.

Ainsi, on fabrique aujourd'hui des quantités considérables d'aciers fondus présentant le grain, la fusibilité, la ténacité du meilleur acier et qui n'éprouvent aucun durcissement par la trempe.

Cette théorie est applicable à la fonte.

Au lieu d'envisager la fonte comme une combinaison définie de fer et de carbone, il faut admettre l'existence d'une famille de fontes formées par la combinaison de plusieurs corps simples avec le fer : on définit alors la fonte de la manière suivante :

Une fonte est la seconde modification que le fer éprouve lorsqu'il s'unit à une quantité de corps simples plus forte que celle qui existe dans l'acier : cette modification précède la combinaison définie ; elle

est en général caractérisée par une fusibilité du composé, qui est plus grande que celle de l'acier correspondant.

Tous ces états aciéreux et fonteux ne sont pas particuliers au fer : d'autres métaux peuvent, comme le fer, éprouver par l'action des différents corps simples des modifications comparables à celles qui viennent d'être examinées.

Les études sur l'aciération ne sont donc pas seulement intéressantes par les grandes questions industrielles qu'elles soulèvent, mais aussi par les considérations théoriques qui s'y rattachent. On voit en effet que les fontes et les aciers constituent une classe nombreuse de composés produits par des quantités de corps qui paraissent souvent négligeables dans les réactions chimiques, et que l'aciération appartient à un ordre de phénomènes fort remarquables qui précèdent les combinaisons définies (Fremy).

Il est possible de cémenter rapidement le fer en le chauffant au rouge dans un courant de cyanogène ou plus généralement d'un gaz carburé indécomposable par la chaleur à la température de l'expérience, mais décomposable par le fer par suite de l'affinité de ce métal pour le carbone. Dans ce cas, les deux corps se combinent immédiatement et, de la surface du fer, le carbone passe peu à peu dans la profondeur. Il se produit nécessairement des cyanures dans les caisses de cémentation, puisque les alcalis du bois ou de la cendre se trouvent en présence du charbon et de l'azote contenu dans le carbone ou dans les gaz de la caisse. Ces vapeurs de cyanures doivent agir sur le fer comme le cyanogène, et la cémentation doit marcher d'autant mieux qu'ils ont plus de facilité à se former. Aussi, en ajoutant au charbon du carbonate de baryte, matière facile à transformer en cyanure, obtient-on une prompte cémentation. (M. Caron).

(*) CHROME. Cr.

Equiv. = 328,50 ou 26,28.

Le chrome a été découvert en 1797, par Vauquelin, dans le *plomb rouge de Sibérie* (chromate de plomb).

Ce métal peut être obtenu en réduisant le sesqui-oxyde de chrome par le charbon à une température blanche, ou en traitant le sesquichlorure de chrome par le potassium. Il jouit de propriétés différentes selon qu'il a été préparé par l'une ou l'autre de ces méthodes ; mais ces différences tiennent à ce que le chrome préparé avec le potassium est pur, tandis que ce métal réduit par le charbon est toujours carburé.

Le chrome préparé à l'aide du charbon se présente en culot ou en masses agglutinées, d'un blanc grisâtre, qui sont toujours poreuses, car le chrome est infusible au feu de forge. Il est assez dur pour rayer le verre et peut acquérir un beau poli. Sa densité est égale à 6,00 ; il n'est pas magnétique à la température ordinaire, mais à — 15° ou — 20°, il agit d'une manière sensible

sur l'aiguille aimantée. Il ne décompose pas l'eau. Il ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire, mais, au rouge sombre, il absorbe l'oxygène et se transforme en sesqui-oxyde. Les acides concentrés ne l'attaquent qu'à la longue avec une grande difficulté ; les alcalis, au contraire, en déterminent l'oxydation, surtout sous l'influence des chlorates et des azotates ; il se forme alors des chromates alcalins.

Le chrome préparé en décomposant le chlorure de chrome par le potassium et lavant avec de l'eau froide le produit de cette réaction, est beaucoup plus altérable que le métal obtenu au moyen du charbon. Il se présente sous l'aspect d'une poudre grise amorphe, qui s'enflamme à l'air par une légère élévation de température, et brûle avec un vif éclat. Il se dissout avec facilité dans les acides chlorhydrique et azotique, et dans l'acide sulfurique faible.

On peut obtenir le chrome pur et cristallisé en faisant arriver au rouge, sous l'influence de l'hydrogène, de la vapeur de sodium sur le sesqui-chlorure de chrome (Fremy).

Le chrome est sans usages, mais il forme des combinaisons importantes dont quelques-unes sont employées dans les arts.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE

La série d'oxydations du chrome peut être comparée à celle du manganèse et à celle du fer : elle comprend les composés suivants :

Protoxyde de chrome..........	CrO, découvert par M. Péligot ;
Oxyde salin....................	Cr^3O^4, id.;
Sesqui-oxyde de chrome.......	Cr^2O^3 ;
Bi-oxyde de chrome...........	CrO^2 ;
Acide chromique	CrO^3 ;
Acide perchromique...........	Cr^2O^7, découvert par M. Barreswill.

Nous ne parlerons que du sesqui-oxyde de chrome et de l'acide chromique.

SESQUI-OXYDE DE CHROME ANHYDRE. Cr^2O^3.

Equiv. = 957 ou 76,56.

Ce corps est d'un beau vert foncé, insoluble dans l'eau et dans les alcalis ; il se dissout dans les acides lorsqu'il n'a pas été calciné ; mais si on le porte au rouge naissant, il présente un phénomène d'incandescence remarquable, et n'est plus attaqué que très-difficilement par les acides.

Le sesqui-oxyde de chrome chauffé au rouge vif perd une partie de son oxygène ; lorsqu'on le maintient au rouge sombre, il absorbe au contraire de l'oxygène et se transforme en bi-oxyde de chrome CrO^2 (M. Krüger).

Cet oxyde est irréductible par l'hydrogène, et n'est décomposé par le charbon qu'à une température très-élevée.

Le soufre est sans action sur cet oxyde ; mais les vapeurs de sulfure de carbone le font passer à l'état de sulfure de chrome.

Les verres et le borax le dissolvent sous l'influence de la chaleur, et se colorent en vert.

Les alcalis chauffés au contact de l'air avec l'oxyde de chrome forment des chromates.

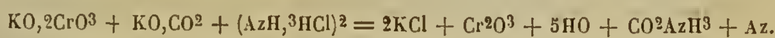
Le sesqui-oxyde de chrome anhydre peut être obtenu par les méthodes suivantes :

1° En calcinant dans un creuset de platine le chromate de protoxyde de mercure, il se dégage du mercure et de l'oxygène, et l'oxyde de chrome reste sous la forme d'une poudre d'un beau vert : $2(CrO^3,Hg^2O) = Cr^2O^3 + O^5 + 4Hg$;

2° En calcinant l'hydrate de sesqui-oxyde de chrome ;

3° En chauffant du bichromate de potasse avec son poids de soufre ; il se forme dans cette réaction de l'oxyde de chrome et du sulfate de potasse : $2CrO^3,KO + S = Cr^2O^3 + SO^3,KO$; on enlève le sulfate de potasse au moyen de l'eau (M. Lassaigne) ;

4° En chauffant au rouge un mélange de 1 partie de bichromate de potasse, 1 $^1/_2$ partie sel ammoniac, 1 partie carbonate de potasse

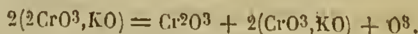


$$KO,2CrO^3 + KO,CO^2 + (AzH,^3HCl)^2 = 2KCl + Cr^2O^3 + 5HO + CO^2AzH^3 + Az.$$

il se forme du carbonate d'ammoniaque et de l'eau qui se dégagent en vapeur, et l'on obtient pour résidu de l'oxyde de chrome et du chlorure de potassium ; on sépare ce dernier par des lavages à l'eau chaude.

5° En calcinant du chromate de potasse dans un creuset brasqué : il se forme du sesqui-oxyde de chrome et du carbonate de potasse qu'on enlève par des lavages ;

6° En chauffant au blanc du bichromate de potasse : ce sel se transforme en oxyde de chrome cristallin et en chromate de potasse neutre que l'on dissout dans l'eau :



$$2(2CrO^3,KO) = Cr^2O^3 + 2(CrO^3,KO) + O^3.$$

7° On produit de l'oxyde de chrome cristallisé en belles paillettes vertes et quelquefois en cristaux très-durs, en soumettant, sous l'influence d'une chaleur rouge, le chromate neutre de potasse à l'action du chlore : il se forme du chlorure de potassium et de l'oxyde de chrome cristallisé, et il se dégage de l'oxygène : $2(CrO^3,KO) + 2Cl^2 = 2ClK + Cr^2O^3 + O^5$ (Fremy).

8° On peut obtenir de l'oxyde de chrome en cristaux durs et brillants en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge des vapeurs d'acide chlorochromique : $2CrO^2Cl = Cr^2O^3 + 2Cl + O$. On obtient ainsi des cristaux d'un vert noirâtre, qui présentent la forme octaédrique, comme l'alumine et l'oxyde de fer cristallisés, avec lesquels le sesqui-oxyde de chrome est isomorphe. Ces cristaux sont aussi durs que le corindon, ils rayent

le verre comme le diamant. Leur densité est égale à 5,21 (M. Wœhler).

ALUN DE CHROME A BASE DE POTASSE.


$(KO,SO^3),(Cr^2O^3,3SO^3),24HO.$

Cet alun est le principal sel de sesqui-oxyde de chrome. Il se présente en beaux cristaux octaédriques d'un rouge pourpre foncé, qui, vus par transmission, sont d'un rouge rubis. Ces cristaux mûris dans leur eau-mère acquièrent un volume considérable.

La dissolution de ce sel est d'un bleu violet ; à une température de 70 à 80°, elle devient rapidement verte, et elle est alors incapable de cristalliser.

Pour préparer l'alun de chrome, on dissout à une douce chaleur 150 grammes de bichromate de potasse dans un peu moins d'un litre d'eau, et 250 grammes d'acide sulfurique ; on laisse refroidir ; puis on ajoute peu à peu au mélange 60 grammes d'alcool, on laisse refroidir lentement, et au bout de vingt-quatre heures on trouve au fond du vase 140 à 160 grammes d'alun de chrome en cristaux octaédriques.

Cet alun est employé depuis plusieurs années en teinture.

HYDRATES DE SESQUI-OXYDE DE CHROME.

1° *Oxyde métachromique.* — Quand on précipite à froid un sel de chrome violet par l'ammoniaque, on obtient un hydrate dont la composition, après dessiccation dans le vide, est représentée par la formule $Cr^2O^3,9HO$. Cet hydrate est soluble dans l'acide acétique, dans l'ammoniaque et la potasse étendue.

Les influences les plus faibles, telles que l'action de l'eau bouillante ou l'action prolongée de l'eau froide, le contact des dissolutions salines concentrées, une dessiccation prolongée dans le vide ou à l'air libre, un frottement de quelques instants, suffisent pour rendre l'oxyde métachromique insoluble dans les réactifs précédents et le changer en oxyde hydraté ordinaire.

La transformation des sels de chrome violets en sels verts, par l'action de la chaleur, doit être attribuée au changement moléculaire que subit l'oxyde métachromique, qu'on peut regarder comme formant la base des sels violets.

Soumis à la double influence d'un sel ammoniacal et de l'ammoniaque libre, l'oxyde métachromique se dissout en produisant des composés d'un beau rose violet. Avec le chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient un composé dans lequel la présence de l'acide chlorhydrique et celle de l'oxyde de chrome sont complétement dissimulées.

Quand on abandonne au contact de l'air la dissolution de ce composé, elle laisse déposer une matière violette insoluble qui

donne par l'action des acides une nouvelle série de sels ayant pour base un oxyde de chrome ammoniacal $Cr^2O^3,4AzH^3$ (sels roséo-chromiques). Cette base exige, comme l'oxyde de chrome, 3 équivalents d'acide pour former des sels neutres (Fremy).

2° *Oxyde hydraté ordinaire.* — C'est le précipité gris bleuâtre qu'on obtient en traitant un sel de chrome par la potasse ou mieux par l'ammoniaque et desséchant le produit pendant longtemps à l'air libre ou dans une étuve à 100°.

L'oxyde de chrome hydraté est entièrement soluble dans la potasse et la soude, et forme une liqueur d'un beau vert ; cette dissolution se décompose même spontanément, et laisse précipiter un oxyde hydraté d'un vert d'herbe, qui est complétement insoluble dans la potasse et la soude (Fremy).

3° *Oxyde bi-hydraté* $Cr^2O^3,2HO$. — Cet oxyde est d'un beau vert, il est connu sous le nom de *vert-émeraude*, ou *vert Guignet* ; on le fabrique en grand, depuis quelques années, pour les besoins de l'impression des tissus et des papiers peints.

On le prépare en chauffant au rouge sombre un mélange de 3 parties d'acide borique cristallisé et de 1 partie de bichromate de potasse, avec une quantité d'eau suffisante pour former une bouillie épaisse. La masse se boursoufle en dégageant de l'oxygène ; on l'épuise par l'eau, qui dissout du borate de potasse et laisse pour résidu l'oxyde de chrome bi-hydraté.

Cet hydrate retient ordinairement des traces d'acide borique. Bien qu'il ait pris naissance à la température rouge, il se décompose à 300° et noircit en dégageant de l'eau. Il est très-stable, résiste à l'action de la potasse en fusion et ne se dissout que dans les acides bouillants (M. Guignet).

ACIDE CHROMIQUE. CrO^3.

Équiv. = 628,50 ou 50,28.

L'acide chromique est noir lorsqu'on le chauffe, et rouge foncé après le refroidissement ; il est sans odeur, sa saveur est styptique et désagréable ; il teint la peau en jaune. Cet acide peut cristalliser en octaèdres oblongs qui sont hydratés. Il se décompose par la chaleur en sesqui-oxyde de chrome et en oxygène : $2CrO^3 = Cr^2O^3 + O^3$; cette décomposition est souvent accompagnée d'un vif dégagement de lumière.

L'acide chromique est très-soluble dans l'eau et même déliquescent ; sa dissolution est d'un jaune rougeâtre : il est également soluble dans l'alcool hydraté ; cette dissolution se décompose par l'action de la chaleur ou de la lumière.

L'alcool anhydre réagit vivement sur l'acide chromique, en le transformant en sesqui-oxyde de chrome. Lorsqu'on jette quelques gouttes de ce liquide sur des cristaux d'acide chromique, l'alcool s'enflamme subitement.

L'acide chromique agit comme un oxydant énergique.

Une dissolution aqueuse de cet acide, exposée au soleil, se dé-

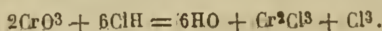
compose lentement, dégage de l'oxygène, et laisse déposer du chromate de sesqui-oxyde de chrome : $3CrO^3 = CrO^3,Cr^2O^3 + O^3$.

L'acide sulfurique décompose l'acide chromique sous l'influence de la chaleur, en dégage de l'oxygène et le transforme en sulfate de sesqui-oxyde de chrome : $3SO^3 + 2CrO^3 = 3SO^3,Cr^2O^3 + O^3$. Aussi peut-on préparer de l'oxygène en faisant chauffer le bichromate de potasse avec de l'acide sulfurique qui élimine d'abord l'acide chromique et le décompose ensuite. On doit prendre pour cette préparation 5 parties de bichromate de potasse et 4 parties d'acide sulfurique concentré.

L'acide chromique est transformé par l'acide sulfureux en sulfate de sesqui-oxyde de chrome : $2CrO^3 + 3SO^2 = 3SO^3,Cr^2O^3$.

L'acide sulfhydrique décompose aussi l'acide chromique, donne naissance à de l'eau, à du sesqui-oxyde de chrome et à un dépôt de soufre : $2CrO^3 + 3SH = 3HO + 3S + Cr^2O^3$.

L'acide chlorhydrique transforme, par l'ébullition, l'acide chromique en sesquichlorure de chrome, et dégage du chlore :



$$2CrO^3 + 6ClH = 6HO + Cr^2Cl^3 + Cl^3.$$

Préparation. — On fait une dissolution saturée de bichromate de potasse et on mêle peu à peu à cette dissolution une fois et demie son volume d'acide sulfurique concentré et exempt de plomb. L'acide sulfurique forme, avec la potasse du chromate, un sel acide qui reste en dissolution, tandis que l'acide chromique se dépose par le refroidissement du mélange en longues aiguilles rouges. Après la décantation de la liqueur acide, on enlève les cristaux avec un couteau de platine, ou une lame de verre, on les laisse égoutter, et on les porte sur une plaque de porcelaine dégourdie ou sur une brique, afin de les dessécher. Ces cristaux retiennent ordinairement 1 à 2 centièmes d'acide sulfurique ; on peut les purifier en les faisant dissoudre dans l'eau, et en précipitant la liqueur par une petite quantité de bichromate de baryte ; il se produit du sulfate de baryte insoluble et de l'acide chromique ; la dissolution donne, par l'évaporation dans le vide, des cristaux d'acide chromique pur (M. Fritzsche).

CHROMATES.

Les chromates dont les bases ne sont pas énergiques se décomposent par la chaleur ; l'acide chromique perd la moitié de son oxygène et se transforme en sesqui-oxyde de chrome.

Les chromates alcalins sont seuls solubles dans l'eau ; les autres chromates sont insolubles.

Les chromates alcalins neutres sont jaunes ; les chromates acides sont d'un rouge orangé. Les chromates solubles précipitent en jaune les sels de plomb et de bismuth, en rouge les sels de mercure, en rouge foncé les sels d'argent.

Dans les chromates neutres, la quantité d'oxygène de l'acide est à celle de la base comme 3 : 1.

CHROMATE NEUTRE DE POTASSE. KO,CrO^3.

Équiv. = 1216,25 ou 97,3.

Ce sel est d'un jaune citron ; il devient rouge quand on le chauffe, et reprend sa couleur jaune par le refroidissement ; 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 48 parties, l'eau bouillante en prend plusieurs fois son poids. Cette différence de solubilité à chaud et à froid permet de purifier facilement par cristallisation le chromate de potasse.

Le chromate de potasse jouit d'une faculté colorante très-puissante : 1 partie de ce sel colore sensiblement 40000 parties d'eau. Il cristallise en prismes droits rhomboïdaux, transparents, inaltérables à l'air et toujours anhydres. Il est insoluble dans l'alcool. Sa saveur est amère et désagréable. Il est vénéneux à faible dose ; sa réaction est alcaline.

L'acide chromique et les acides énergiques le transforment en bichromate de potasse qui est d'un jaune rouge.

Le chromate neutre de potasse est indécomposable par la chaleur, et fusible au rouge.

Préparation. — On obtient le chromate neutre de potasse en calcinant dans un four à réverbère 2 parties de fer chromé avec 1 partie d'azotate de potasse.

Le fer chromé est généralement considéré comme une combinaison de sesqui-oxyde de fer et de protoxyde de chrome, qui est mélangé à du peroxyde de fer, de l'alumine, de la magnésie et de la silice.

Sous l'influence de la chaleur, l'azotate de potasse transforme le minerai de chrome en un mélange de chromate, d'aluminate et de silicate de potasse. La masse calcinée est traitée par l'eau bouillante et sursaturée avec l'acide sulfurique étendu, ou avec l'acide azotique qui précipitent la silice et l'alumine. La dissolution évaporée donne des cristaux de bichromate de potasse qu'on sépare assez facilement, par cristallisation, du sulfate ou de l'azotate de potasse.

En saturant le bichromate par du carbonate de potasse, on obtient le chromate neutre qui cristallise par la concentration et le refroidissement des liqueurs.

On peut obtenir économiquement le bichromate de potasse, et par suite le chromate neutre de potasse et les chromates insolubles, en chauffant le minerai de chrome avec de la craie, sous l'influence d'une flamme oxydante. La masse calcinée contient du chromate de chaux ; elle est délayée dans l'eau et mêlée à de l'acide sulfurique faible, dont on ajoute un léger excès. Il ne reste plus qu'à décomposer le bichromate de chaux par le carbonate de potasse, à filtrer et à évaporer les liqueurs pour obtenir le bichromate de potasse cristallisé (M. Jacquelain).

Le tableau suivant indique la composition des différents fers chromés qui servent à préparer le chromate de potasse :

	Var.	L'Isle-à-Vaches.	Silésie.	Baltimore.	Oural.	Styrie.
Oxyde de chrome...	37	37,0	32,3	51,6	53,0	55,5
Peroxyde de fer....	35	36,0	41,0	35,0	34,0	33,0
Alumine...........	21	22,5	16 0	10,0	11,0	6,0
Silice.............	2	5,0	8,0	3,0	1,0	2,0

Le fer chromé pur est en grains très-petits, ou en octaèdres réguliers, d'un noir pur, éclatants comme la houille, et assez durs pour rayer le verre. On le rencontre ordinairement en rognons dans les roches de serpentine (Var).

BICHROMATE DE POTASSE. $2CrO^3,KO$.

Équiv. = 1845,93 ou 147,67.

Ce sel cristallise en tables rectangulaires d'un rouge orangé foncé; sa saveur est amère et métallique. L'eau froide en dissout la dixième partie de son poids; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante ; l'alcool ne le dissout pas. Ce sel est inaltérable à l'air; il est toujours anhydre, même lorsqu'il a cristallisé dans l'eau et à de très-basses températures.

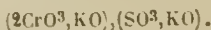
Le bichromate de potasse éprouve facilement la fusion ignée; il donne en se refroidissant une masse d'un rouge foncé qui s'exfolie rapidement, et se réduit en une multitude de petits cristaux qui ont la même forme que les cristaux obtenus par la voie humide (M. Mitscherlich).

A une température très-élevée, le bichromate de potasse perd de l'oxygène, se change en chromate neutre de potasse et en sesqui-oxyde de chrome, qui est cristallin et d'une belle couleur verte : $2CrO^3,KO = CrO^3,KO + CrO^{1\frac{1}{2}} + O^{1\frac{1}{2}}$.

Les corps avides d'oxygène, tels que le charbon et le soufre, décomposent plus facilement le bichromate de potasse que le chromate neutre. Le charbon produit de l'acide carbonique et un résidu de carbonate de potasse et de sesqui-oxyde de chrome ; le soufre donne naissance à un mélange de sulfate de potasse, de sulfure de potassium et de sesqui-oxyde de chrome.

On peut préparer le bichromate de potasse, en traitant une dissolution de chromate neutre par un acide énergique, et particulièrement par l'acide azotique. Ce sel est purifié par des cristallisations successives.

Le bichromate de potasse se combine avec le sulfate de potasse et forme des cristaux d'un rouge clair qui sont très-solubles, et fusibles sans décomposition; ils ont pour formule :


$(2CrO^3,KO),(SO^3,KO)$.

Usages. — On utilise ce corps comme rongeur dans les fabriques de toiles peintes, à cause de la propriété dont il jouit de détruire les matières organiques en les oxydant.

CARACTÈRES DES SELS DE CHROME

Les sels de sesqui-oxyde de chrome sont d'un beau vert émeraude, ou de couleur améthyste, ou d'un rouge carmin. Ils se comportent de la manière suivante avec les réactifs :

Potasse et soude. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif, et donnant alors une belle liqueur verte, d'où l'oxyde se précipite par l'action de la chaleur.

Ammoniaque. — Précipité d'un gris verdâtre, insoluble dans un excès de réactif si le sel de chrome est vert, mais se dissolvant complétement et donnant une liqueur rougeâtre si le sel est à l'état violet.

Carbonates alcalins. — Précipité vert, se dissolvant dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité vert, soluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique. Cyanoferrure de potassium. Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité d'hydrate de sesqui-oxyde de chrome.

Acide sulfurique. — Pas de précipité.

Les sels de sesqui-oxyde de chrome, fondus avec le borax, le colorent en vert foncé : chauffés avec de l'azotate de potasse, ces sels se transforment en chromate jaune de potasse qui est caractérisé par un pouvoir tinctorial très-intense, et par les différents précipités qu'il forme dans les dissolutions métalliques.

SESQUICHLORURE DE CHROME. Cr^2Cl^3.

Équiv. = 1986,60 ou 158,92.

A l'état anhydre, ce chlorure est d'une belle couleur fleur de pêcher : il cristallise en larges lames, qui ont une certaine transparence et sont douces au toucher comme le talc.

Ce corps est presque insoluble dans l'eau froide, et ne se dissout qu'avec une extrême lenteur dans l'eau bouillante ; mais lorsqu'on le met en contact avec la plus faible quantité de protochlorure de chrome, le mélange s'échauffe, et le sesquichlorure se dissout rapidement dans l'eau. Il suffit de $\frac{1}{10000}$ de protochlorure pour produire ce singulier phénomène (M. Péligot).

Plusieurs corps, et principalement le chlorure d'étain, peuvent agir comme le protochlorure de chrome, et déterminer la dissolution du sesquichlorure dans l'eau, mais avec plus de lenteur (Pelouze).

La dissolution ainsi préparée est verte, et ne diffère en rien de celle qu'on obtient en dissolvant l'hydrate de sesqui-oxyde de chrome dans l'acide chlorhydrique.

On prépare le sesquichlorure de chrome anhydre, en chauf-

fant au rouge, dans un courant de chlore, un mélange d'oxyde de chrome et de charbon. On forme avec ces deux substances et une petite quantité d'eau des boulettes que l'on calcine dans un creuset de terre, et qu'on introduit ensuite dans un tube de porcelaine, à travers lequel on fait passer un courant de chlore sec; il se sublime de belles lames fleur de pêcher, qui viennent se déposer pour la plus grande partie au-dessus du mélange, ou qui se condensent dans une allonge adaptée au tube de porcelaine.

(*) COBALT. Cb.

Équiv. = 368,75 ou 29,50.

Le cobalt a été isolé en 1733 par Brandt.

Il est très-difficile d'obtenir ce métal à l'état de pureté; le cobalt retient presque toujours des traces de fer, d'arsenic ou de nickel.

On obtient le cobalt métallique en réduisant l'oxyde de cobalt par le charbon, ou en calcinant à une température élevée l'oxalate de cobalt. $CbO,C^2O^3 = Cb + 2(CO^2)$.

L'oxyde de cobalt peut être aussi réduit par l'hydrogène, et si l'on opère à une température peu élevée, le métal est pyrophorique comme le fer. Le chlorure de cobalt soumis, au rouge, à l'action de l'hydrogène, donne de l'acide chlorhydrique et du cobalt métallique.

Le cobalt peut être obtenu en culot : il a quelquefois la blancheur de l'argent et peut prendre un beau poli. Sa cassure est à grains très-fins et ressemble à celle de l'acier. Sa densité paraît être 8,6.

Le cobalt est aussi difficile à fondre que le fer, et il est fixe comme ce dernier métal. Il se conserve sans altération dans l'air et dans l'eau à la température ordinaire; mais il s'oxyde rapidement à une température peu élevée.

Le cobalt est magnétique.

Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent lentement avec dégagement d'hydrogène. L'acide azotique l'attaque, au contraire, avec énergie.

Il s'unit directement au chlore, au soufre, au phosphore et à l'arsenic; il forme avec l'oxygène les composés suivants :

Protoxyde	CbO ;
Sesqui-oxyde......................	Cb^2O^3 ;
Oxyde intermédiaire...............	$Cb^3O^4 = Cb^2O^3,CbO$;
Autre oxyde intermédiaire........	$Cb^6O^7 = Cb^2O^3,4CbO$
Acide cobaltique..................	Cb^3O^5 ou CbO^3.

Nous n'étudierons que le protoxyde.

PROTOXYDE DE COBALT. CbO.

Equiv. = 468,75 ou 37,5.

On obtient le protoxyde de cobalt anhydre, sous la forme d'une poudre amorphe d'un vert olive foncé, en calcinant au rouge, à l'abri de l'air, le protoxyde de cobalt hydraté ou le carbonate de cobalt.

On prépare l'hydrate de protoxyde de cobalt en traitant un sel de cobalt par la potasse caustique; sa couleur est rose, il a pour formule CbO,HO.

Le précipité bleu qui se forme lorsqu'on décompose les sels de cobalt par un faible excès de potasse, n'est pas de l'oxyde de cobalt, comme on l'a cru pendant longtemps, mais un sel basique.

L'oxyde de cobalt, chauffé au contact de l'air, absorbe l'oxygène et se transforme en oxyde intermédiaire Cb^3O^4. L'hydrate d'oxyde de cobalt, laissé pendant quelque temps dans de l'eau aérée, se change également en un corps d'un vert sale, qui paraît être un hydrate d'oxyde intermédiaire.

Le protoxyde de cobalt, chauffé avec le verre ou le borax, produit des teintes d'un bleu très-pur, qui résistent aux températures les plus élevées d'un four à porcelaine, et forment une couleur de *grand feu*. Il suffit d'une trace de cet oxyde pour donner une couleur bleue très-sensible. Le borax, coloré par l'oxyde de cobalt et traité par l'eau, laisse déposer un précipité d'un bleu foncé.

L'oxyde de cobalt se combine avec les alcalis et les oxydes métalliques; lorsqu'on le chauffe au creuset d'argent avec de la potasse, on obtient une combinaison d'un très-beau bleu, qui se décompose par le contact de l'eau.

L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque dissolvent l'oxyde de cobalt; la liqueur prend une teinte d'un jaune rougeâtre en absorbant l'oxygène.

L'oxyde de cobalt se combine sous l'influence de la chaleur avec la magnésie, l'alumine, l'oxyde de zinc : la combinaison d'oxyde de cobalt avec la magnésie est rose; celle que donne l'alumine est d'un bleu magnifique (bleu Thenard); la combinaison de l'oxyde de cobalt avec l'oxyde de zinc est d'un beau vert.

L'hydrate de protoxyde de cobalt se dissout à l'aide de la chaleur dans un grand nombre de sels ammoniacaux et en chasse l'ammoniaque.

L'oxyde de cobalt est employé pour colorer en bleu le verre et les différentes poteries.

CARACTÈRES DES SELS DE COBALT

Les sels de cobalt sont à base de protoxyde; dissous dans une grande quantité d'eau, ils sont d'un beau rose fleur de pêcher,

ou d'un rouge grenat; lorsque leur dissolution est concentrée, ils deviennent quelquefois bleus. Les sels cristallisés sont rouges. Les sels solubles calcinés ou les sels insolubles seulement desséchés peuvent être rosés, lilas, ou bleus. Leur saveur est astringente et métallique, leur réaction est toujours acide. Ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité bleu, qui est un sel basique; ce précipité devient rose par un excès d'alcali, et prend une teinte d'un vert sale en se suroxydant. La présence des matières organiques empêche la précipitation.

Ammoniaque. — Précipité bleu, devenant vert et se dissolvant ensuite dans un excès de réactif en produisant une liqueur d'un brun rougeâtre. Lorsque cette dissolution ammoniacale contient un grand excès de sel ammoniac, elle n'est pas précipitée par la potasse.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge de carbonate basique.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité rouge, soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Phosphate de soude. — Précipité bleu-violet de phosphate de cobalt.

Arséniate de soude. — Précipité rose d'arséniate de cobalt.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité vert sale devenant gris.

Cyanoferride de potassium. — Précipité d'un rouge foncé.

Tannin. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif; les matières organiques ne s'opposent pas à cette précipitation.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité, si l'acide du sel est énergique et en excès; en présence d'un excès d'acétate de soude, les sels de cobalt sont complétement précipités en noir par l'acide sulfhydrique.

Sulfures solubles. — Précipité noir de sulfure de cobalt.

Les sels de cobalt se reconnaissent très-facilement au chalumeau; la plus petite quantité de l'un de ces sels colore en bleu le borax et l'alumine.

Les sels de cobalt, traités par un excès d'ammoniaque à l'abri de l'oxygène, forment des sels nommés *sels ammonia-cobaltiques*, dont la composition peut être représentée par 1 équivalent de sel de cobalt et 3 équivalents d'ammoniaque. Les sels ammonia-cobaltiques absorbent l'oxygène et peuvent donner quatre nouvelles séries de sels formées par des bases quaternaires contenant de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'azote et du cobalt. Quelques-unes de ces bases ont été isolées (Fremy). Ces nouvelles combinaisons sont analogues aux *sels ammoniaco-platiniques* dont il sera parlé plus loin.

CHLORURE DE COBALT. CbCl.

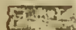
Équiv. = 812,50 ou 65.

On obtient le chlorure de cobalt en dissolvant dans l'acide chlorhydrique, du protoxyde, du sesqui-oxyde, ou bien du carbonate de cobalt. Sa dissolution est rouge, elle donne par l'évaporation des cristaux rouge-grenat de chlorure anhydre. Mais lorsque cette dissolution est très-acide, ou qu'on la chauffe après l'avoir concentrée, elle devient bleue; si elle prend une teinte verte par la concentration, c'est qu'elle contient de l'oxyde de nickel ou de l'oxyde de fer.

Sa dissolution donne, par l'évaporation, des cristaux de chlorure de cobalt hydraté, qui sont décomposés par la chaleur en acide chlorhydrique, en chlorure anhydre qui se sublime, et en oxyde de cobalt.

La propriété que présente le chlorure de cobalt de devenir bleu par la concentration et la chaleur le rend propre à la préparation d'une *encre de sympathie*. Cette encre peut être faite avec du chlorure de cobalt pur (elle est alors bleue), ou avec un sel de cobalt contenant une certaine quantité de fer. On obtient une encre verte en dissolvant 1 partie de cobalt gris (arsénio-sulfure de cobalt) dans 3 parties d'acide azotique; on étend la dissolution de 24 parties d'eau, et l'on y ajoute du sel marin et du chlorhydrate d'ammoniaque. La liqueur que l'on obtient ainsi forme sur le papier des lettres qui sont à peine visibles; mais lorsqu'on les chauffe légèrement, elles apparaissent avec une belle couleur verte, et disparaissent peu à peu lorsqu'on expose le papier à l'influence de l'air humide.

Du reste, toutes les dissolutions métalliques ou organiques qui se colorent sous l'influence de la chaleur ou par l'action des réactifs, peuvent servir d'*encre de sympathie*.



PHOSPHATE DE COBALT.

Ce sel est insoluble dans l'eau; il se produit par double décomposition et forme un précipité violet. On obtient une couleur bleue connue sous le nom de *bleu Thenard*, en calcinant au rouge cerise, pendant une demi-heure, dans un creuset couvert, 1 partie de phosphate de cobalt humide avec 8 parties d'alumine en gelée et réduisant en poudre très-fine le produit de la calcination.

Cette couleur est employée en peinture.

SILICATE DE COBALT. — SAFRE.

On donne le nom de *safre* à une combinaison de silice et

d'oxyde de cobalt qui sert à préparer l'*azur*. Le safre du commerce est un simple mélange de cobalt grillé et de quartz réduit en poudre fine.

SMALT OU AZUR.

Le *smalt* est un verre bleu que l'on prépare en chauffant du minerai de cobalt grillé avec du sable quartzeux et de la potasse.

L'*azur* est un smalt réduit en poudre impalpable, qu'on emploie pour donner une légère nuance bleue au papier, au linge, etc. L'azur est maintenant remplacé par l'outremer dans un grand nombre de ses applications.

Voici la composition d'un azur de première qualité :

Protoxyde de cobalt	14,7
Oxyde de fer..................	4,2
— de plomb..............	4,7
Alumine	5,0
Potasse........................	14,1
Silice.....	54,8

La production du smalt en Allemagne est annuellement d'environ 12 à 14000 quintaux métriques.

AZOTATE DE COBALT.

Équiv. = 1143,75 ou 91,5.

Ce sel s'obtient en dissolvant l'oxyde dans l'acide azotique. La dissolution abandonne par l'évaporation des cristaux rouges déliquescents dont la composition est représentée par la formule AzO^5,CbO^2,HO.

SULFATE DE COBALT. CbO,SO^3.

Équiv. = 968,75 ou 77,50.

Ce composé s'obtient en dissolvant l'oxyde de cobalt dans l'acide sulfurique. A la température ordinaire, il cristallise avec 7 équivalents d'eau. Il est isomorphe avec le sulfate de fer. Vers 30° il cristallise avec 6 équivalents d'eau.

Les sels de cobalt, traités à l'abri de l'oxygène par un excès d'ammoniaque, se combinent avec cet alcali et donnent naissance à une première série de sels, les *sels ammoniaco-cobaltiques*, et qui paraissent résulter de la combinaison de 1 équivalent de sel de cobalt avec 3 équivalents d'ammoniaque : ces sels sont stables lorsqu'ils sont secs ou lorsqu'on les met en présence d'un excès d'ammoniaque, mais l'eau les décompose immédiatement, dégage de l'ammoniaque, et produit un dépôt vert de sous-sel de protoxyde de cobalt.

Lorsqu'on fait agir l'oxygène sur les sels ammoniaco-cobaltiques, ce gaz est absorbé, et l'on peut obtenir plusieurs séries nouvelles de composés, désignés d'une manière générale sous le nom de *sels ammoniaco-cobaltiques suroxygénés*, parce que tous ces sels contiennent plus d'oxygène que le protoxyde de cobalt : on peut même admettre que les bases de ces sels contiennent les éléments de l'ammoniaque et des oxydes de cobalt ayant pour formule : Cb^2O^3 et CbO^2 (Fremy).

EXTRACTION DU COBALT.

On retire immédiatement le cobalt de l'arséniosulfure de cobalt naturel ou *cobalt gris ;* on préfère le cobalt gris de Tunaberg, en Suède, parce qu'il ne contient que des traces de nickel. On ne peut enlever complétement par le grillage le soufre et l'arsenic ; il vaut mieux fondre le minerai avec du soufre et du carbonate de soude ; il se forme une combinaison de sulfure d'arsenic et de sulfure de sodium, et du sulfure de cobalt qui se rassemble en un culot ; ce sulfure est soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique. On peut obtenir ainsi une dissolution d'où l'on précipite de l'oxyde ou de l'oxalate de cobalt qui servent à la préparation du métal.

(*) NICKEL (Ni).

Équiv. = 368,75 en 29,50.

En 1751, Cronstedt découvrit le nickel dans un minéral appelé Kupfernickel ; Bergmann publia, en 1775, un travail complet sur le nickel.

Le nickel est d'un blanc d'argent quand il ne contient pas de cobalt. Il est inaltérable à l'air, ductile, malléable, et presque aussi réfractaire que le manganèse. Le charbon en s'unissant au nickel en augmente la fusibilité. Sa densité est égale à 8,279 ; elle atteint 8,666 quand le métal a été forgé. Le nickel préalablement chauffé brûle dans l'oxygène comme le fer ; il se dissout lentement dans les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique.

Le nickel est magnétique ; une température de 250° suffit pour lui faire perdre cette propriété.

Si les mines de nickel étaient plus abondantes, ce métal serait employé dans l'industrie, parce qu'il jouit de toutes les propriétés qui peuvent rendre un métal utile ; on le fait entrer dans la composition d'un alliage connu sous le nom de *packfong*, qui imite l'argent et qui est formé de 50 de cuivre, 25 de nickel et 25 de zinc.

On obtient le nickel fondu sous forme de culot, en réduisant

le protoxyde de nickel au feu d'une bonne forge, dans un creuset brasqué.

OXYDES DE NICKEL.

Le nickel forme avec l'oxygène les composés suivants :

Protoxyde.............	NiO;
Sesqui-oxyde...........	Ni^2O^3;
Peroxyde..............	Composition inconnue.

Nous ne parlerons que du premier de ces composés.

PROTOXYDE DE NICKEL. NiO.

Équiv. = 468,75 ou 37,50.

On obtient cet oxyde à l'état anhydre en calcinant l'azotate ou l'oxalate de nickel, et à l'état hydraté en précipitant un sel de nickel par un excès de potasse ou de soude.

L'oxyde anhydre est d'un gris cendré. L'oxyde hydraté est toujours d'un vert pomme ; il est insoluble dans la potasse et la soude, mais il se dissout dans l'ammoniaque et donne une liqueur d'un beau bleu. La potasse, la baryte et la strontiane précipitent l'oxyde de nickel de cette dissolution.

L'oxyde de nickel peut être précipité dans certains cas par l'ammoniaque : ainsi quand on verse un excès d'ammoniaque dans un sel de nickel qui renferme d'autres sels métalliques, il se forme un précipité qui contient toujours du nickel. On ne peut donc pas employer l'ammoniaque pour séparer complétement l'oxyde de nickel des autres oxydes insolubles dans ce réactif.

L'oxyde de nickel est ramené à l'état de nickel métallique pur, lorsqu'on le soumet, à une température rouge, à l'action de l'hydrogène.

Le charbon réduit l'oxyde de nickel au feu de forge.

L'oxyde de nickel hydraté $NiO,2HO$ est un minéral transparent, d'un vert émeraude, qui a été trouvé récemment en Pensylvanie, où il accompagne d'ordinaire le fer chromé.

CARACTÈRES DES SELS DE NICKEL

Les sels de nickel sont tous à base de protoxyde ; ceux qui sont solubles ont une belle couleur verte. Les sels anhydres ont une teinte jaune. Leur saveur est d'abord sucrée, puis âcre et métallique.

Les sels de nickel ont toujours une réaction acide ; ils ne sont précipités par aucun métal : ils présentent avec les réactifs les caractères suivants :

Potasse. — Précipité vert-pomme, ne s'altérant pas à l'air.

Ammoniaque. — Précipité vert, soluble dans un excès d'ammoniaque et produisant une liqueur bleue qui est précipitée par la potasse.

Carbonate de potasse. — Précipité vert-pomme, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité vert-pomme, soluble dans un excès de réactif; la dissolution est d'un bleu verdâtre.

Phosphate de soude. — Précipité d'un blanc verdâtre, insoluble dans un excès de phosphate, soluble dans un excès d'acide phosphorique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc-verdâtre.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité jaune-vert.

Tannin. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, légèrement soluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Ce réactif ne précipite pas les sels de nickel en présence d'un excès d'acide, mais précipite complétement l'acétate ou les autres sels de nickel en présence d'un acétate alcalin.

Tous les sels de nickel sont décomposables par la chaleur; le sulfate est celui qui résiste le plus longtemps.

Les matières organiques, et principalement l'acide tartrique, empêchent l'oxyde de nickel d'être précipité par les alcalis, mais ne s'opposent pas à la précipitation des sels de nickel par le sulfhydrate d'ammoniaque.

CHLORURE DE NICKEL. NiCl.

Équiv. = 812,50 ou 65.

Ce corps peut être obtenu à l'état anhydre, en faisant passer un courant de chlore sec sur du nickel chauffé au rouge, ou en calcinant légèrement le chlorure hydraté. Il est volatil et se dépose en belles paillettes d'un jaune d'or qui ressemblent à l'or mussif; décomposé par l'hydrogène dans un tube de porcelaine, à une température rouge, il donne une masse cohérente et brillante de nickel métallique.

On obtient le chlorure hydraté en traitant l'oxyde ou le carbonate de nickel par l'acide chlorhydrique; la dissolution évaporée laisse déposer des cristaux d'un vert émeraude qui s'effleurissent à l'air et finissent par tomber en déliquescence.

Alliages de nickel. — Le nickel forme avec les métaux différents alliages dont le plus important est celui que l'on obtient avec le cuivre et le zinc. Ce produit que l'on connaît depuis longtemps porte les noms de *maillechort*, de *packfong*, ou d'*argentan*. Ces alliages sont employés à la fabrication des couverts, des harnais, etc. La presque totalité du nickel est utilisée pour la fabrication de ces différents alliages.

EXTRACTION DU NICKEL.

On retire le nickel d'un arséniure naturel qui a pour formule NiAs; ce corps, appelé *kupfernickel*, est le minerai de nickel le plus abondant. On emploie aussi pour la préparation du nickel un arséniosulfure de nickel, appelé *speiss*, qui se rassemble au fond des creusets dans lesquels on fabrique le smalt.

Lorsque l'arséniure de nickel est pur, on en extrait facilement le nickel par une méthode qui consiste à chauffer au rouge sombre, dans un creuset de Hesse, un mélange de 1 partie d'arséniure de nickel, 3 parties de carbonate de potasse et 3 parties de soufre. Le soufre se combine avec le nickel, l'arsenic et le potassium, et il se produit en même temps une certaine quantité de sulfate de potasse. La masse fondue et refroidie est grossièrement pulvérisée et traitée par l'eau qui dissout le sulfate de potasse, l'excès de sulfure de potassium et un sulfarséniate de potasse, c'est-à-dire une combinaison de sulfure d'arsenic et de sulfure de potassium. L'eau laisse une poudre cristalline, insoluble, douée de l'éclat métallique, qui consiste en sulfure de nickel complétement dépouillé d'arsenic. Pour convertir ce sulfure en sels de nickel pur, il suffit de le traiter par l'acide azotique ou par l'acide sulfurique : on peut aussi le transformer par le grillage en oxyde de nickel et par suite en nickel métallique (M. Wœhler).

Le cobalt et le nickel se trouvent souvent associés dans leurs minerais, et il est assez difficile de les séparer. Une des meilleures méthodes employées pour cette séparation consiste à traiter la dissolution des deux oxydes par l'acide oxalique. Ces deux métaux se précipitent à l'état d'oxalates qu'on dissout dans un excès d'ammoniaque caustique. La liqueur est abandonnée à l'air ; à mesure que l'ammoniaque se dégage, l'oxalate de nickel, qui est le moins soluble, se précipite ; quand la dissolution est d'une couleur rouge-groseille bien franche, elle ne renferme que du cobalt. On décante, mais le précipité retenant une petite quantité de cobalt, on le redissout dans l'ammoniaque ; la liqueur abandonnée de nouveau à l'air donne un précipité qui ne contient que du nickel.

URANIUM. U.

Équiv. = 750 ou 60.

Ce métal a été découvert en 1789 par Klaproth, dans le minéral qui porte le nom de *pechblende*. On lui donna d'abord le nom d'*urane*.

D'autres chimistes firent connaître ensuite divers procédés de

préparation de ce produit ; mais en 1840, M. Péligot démontra que le corps que l'on avait pris jusqu'alors pour de l'urane était une combinaison d'oxygène avec un métal qu'il nomma *uranium*.

L'uranium se présente avec l'aspect d'une poudre noire. Il est très-combustible et brûle à une température peu élevée, avec une vive incandescence.

Ce métal est peu malléable ; quoique dur, il est rayé par l'acier. Il a d'abord la couleur du nickel et du fer, mais il jaunit à l'air. Sa densité est égale à 18,4. C'est le corps le plus dense après l'or, le platine et l'iridium. Il se conserve à l'air sans s'oxyder d'une manière apparente ; il ne décompose pas l'eau à la température ordinaire, mais il se dissout dans les acides étendus en dégageant de l'hydrogène, et produit alors des sels verts d'uranium.

Préparation — On se procure ce corps (sous la forme de culot fondu), en opérant la réduction du chlorure d'uranium à une haute température. A cet effet, on introduit dans un creuset de porcelaine vernissée, du sodium, du chlorure de potassium, puis un mélange bien sec de ce sel avec le chlorure d'uranium à décomposer ; le creuset, muni de son couvercle, est placé dans un creuset de terre brasqué, qu'on remplit avec du poussier de charbon et qu'on ferme hermétiquement. L'addition du chlorure de potassium a pour but de rendre la réaction moins brusque et moins vive. Le creuset est chauffé jusqu'à ce que celle-ci se manifeste : on le porte immédiatement dans un fourneau à vent ; on le chauffe au rouge blanc pendant quinze à vingt minutes, et après le refroidissement, on trouve dans le creuset une scorie renfermant des globules fondus d'uranium (Péligot).

Les combinaisons principales qu'il forme avec l'oxygène sont :

Le protoxyde d'uranium.........	UO ;
L'oxyde vert-olive...............	$U^3O^4 = UO + U^2O^3$;
Le peroxyde d'uranium.........	U^2O^3 ;
L'oxyde noir..........	$U^4O^5 = (UO)^2 + U^2O^3$.

Le protoxyde est le corps qui avait été considéré d'abord comme de l'uranium métallique. On le prépare en réduisant par l'hydrogène (dans un tube de verre, et sous l'influence d'une chaleur rouge) l'oxalate jaune d'uranium ; ainsi préparé, il est pyrophorique : il se transforme à l'air en oxyde noir ; on peut l'obtenir cristallisé en réduisant par l'hydrogène le chlorure double d'uranium et de potassium.

Le *peroxyde d'uranium* est la base des sels jaunes. Pour l'obtenir à l'état d'hydrate, on traite l'azotate d'uranium par l'alcool ; la liqueur, évaporée à siccité et reprise par l'eau, laisse ce corps sous forme d'un précipité jaune (M. Malaguti).

On l'obtient à l'état anhydre, en calcinant au bain d'huile, à 250°, l'azotate de peroxyde d'uranium, préalablement desséché et réduit en poudre (M. Jacquelain).

CARACTERES DISTINCTIFS DES SELS VERTS D'URANIUM (*Sels de protoxydes*).

Leur dissolution donne avec la potasse, la soude et l'ammoniaque un précipité gélatineux, brun-noirâtre, d'oxyde hydraté. Ce précipité jaunit à l'air, en se convertissant en peroxyde d'uranium.

L'*acide oxalique* forme, dans les dissolutions vertes, un précipité blanc-verdâtre d'oxalate : $UO,C^2O^3,3HO$.

L'*acide sulfhydrique*. — Pas d'action.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir.

L'*acide azotique* les transforme même à froid en sels jaunes.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS JAUNES D'URANIUM (*Sels de peroxydes*).

La dissolution de ces sels donne, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des précipités jaunes d'uranates alcalins, insolubles dans un excès de réactif.

Carbonate de soude. — Précipité jaune de carbonate, soluble dans un excès de réactif et dans le carbonate d'ammoniaque.

Cyanferrure de potassium. — Précipité rouge-brun.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune-brun, presque insoluble dans un excès de réactif.

Tannin. — Précipité brun foncé (précipité naissant).

Usages des sels d'uranium. — Associés à l'oxyde de cuivre et à d'autres oxydes colorants, ils fournissent des nuances variées très-recherchées pour la verrerie. On s'en sert également pour la coloration de la porcelaine en jaune nankin et en noir.

Un papier trempé dans une dissolution d'azotate de peroxyde d'uranium, séché et conservé dans l'obscurité, puis exposé à la lumière sous un cliché photographique, subit une altération telle, qu'en le trempant dans une dissolution d'argent, ce métal se trouve précipité en noir sur les parties impressionnées par la lumière (M. Niepce de Saint-Victor).

ZINC. Zn.

Équiv. = 406,50 ou 32,52.

Le zinc était connu des anciens, qui employaient la calamine pour faire du laiton. Paracelse paraît être le premier chimiste qui ait décrit le zinc comme un métal particulier : ses recherches datent du commencement du seizième siècle.

L'exploitation du zinc n'est suivie d'une manière régulière que depuis un siècle environ ; elle a pris un développement considérable depuis une vingtaine d'années.

Propriétés.— Le zinc est solide, d'un blanc bleuâtre ; sa texture est lamelleuse ; la densité du zinc fondu est égale à 6,862 ; celle du zinc laminé s'élève à 7,215.

Le zinc a une mollesse particulière ; il adhère aux limes avec lesquelles on le travaille; on dit qu'il *graisse les limes.* Il est peu sonore, et assez mou, mais moins que le plomb et l'étain.

Lorsqu'il est très-pur, il se réduit sous l'action du marteau en feuilles minces qui ne se fendillent pas sur les bords. Le zinc du commerce n'est pas aussi malléable que le zinc pur ; à froid il se gerce en même temps qu'il s'aplatit sous le choc du marteau ; mais à la température de 130 à 150°, il devient malléable, et peut être forgé, laminé et même tiré en fils très-déliés.

A 205°, le zinc devient très-cassant ; on le pulvérise facilement dans un mortier de fer chauffé à cette température.

Ce métal a peu de ténacité ; un fil de zinc de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 12 kilogrammes.

Le zinc entre en fusion à la température de 412° ; si on le laisse refroidir lentement, il cristallise en prismes à base hexagonale. Le zinc peut cristalliser dans un autre système cristallin, et affecter la forme de dodécaèdres rhomboïdaux qui sont semblables aux cristaux de pyrite jaune et de cobalt gris. (M. Nicklès.)

Lorsque le zinc est fondu, on le réduit aisément en grenailles en le faisant tomber d'une certaine hauteur dans une terrine remplie d'eau.

Le zinc est volatil ; quand on le chauffe au rouge blanc, il entre en ébullition et distille. Cette distillation peut se faire dans un creuset de terre, dont le fond porte un tube de terre qui monte dans l'intérieur du creuset, un peu au-dessus de la moitié de sa hauteur : ce tube passe à travers la grille du fourneau, et vient se rendre au-dessous de cette grille dans un vase plein d'eau. Le creuset doit être seulement à moitié plein de zinc ; on lute avec soin le couvercle et on chauffe au rouge blanc ; les vapeurs métalliques sont chassées de haut en bas, et se condensent dans le tube, qui laisse ensuite couler le zinc dans l'eau.

On distille aussi le zinc dans une cornue de terre ; pour éviter que le col de la cornue ne s'obstrue, on a soin de faire sortir de temps en temps le zinc condensé dans le col de la cornue, au moyen d'une tige de fer, et on le fait tomber dans un têt.

Le zinc du commerce n'est jamais pur. Il contient à peu près 1 centième de son poids de corps étrangers, qui sont surtout le plomb et le fer ; on y trouve quelquefois du carbone, du cuivre, du cadmium et de l'arsenic.

La distillation ne purifie pas complétement le zinc des métaux étrangers avec lesquels il est allié. Le zinc distillé retient encore de l'arsenic, du cadmium et même du plomb. Pour le débarrasser de l'arrsenic, on le fait chauffer au rouge avec 1/5 environ de son poids de nitre, qui oxyde une partie du zinc et transforme l'arsenic en arséniate de potasse : on reprend la masse par l'eau qui enlève tous les composés solubles, et l'on dissout ensuite le zinc dans l'acide sulfurique faible ; le plomb passe à l'état de sulfate insoluble ; le cuivre et le cadmium peuvent être précipités à l'état de sulfures au moyen de l'acide sulfhydrique : il reste alors dans la liqueur du sulfate de zinc pur que l'on précipite par un carbonate alcalin : le carbonate de zinc est ensuite réduit par le charbon.

Le zinc ne s'oxyde pas dans l'air sec ; exposé à l'air humide, il se recouvre rapidement d'une couche blanchâtre et très-mince d'oxyde de zinc, qui est en partie carbonaté et qui préserve le reste du métal d'une altération subséquente.

Le zinc chauffé au contact de l'air s'enflamme vers 500°, et brûle avec une flamme blanche dont l'éclat est dû surtout à la présence de l'oxyde de zinc qui est fixe et infusible : un creuset, contenant du zinc que l'on chauffe au rouge, se remplit en peu de temps de flocons lanugineux d'oxyde de zinc.

La planure de zinc, chauffée à la flamme d'une bougie, brûle avec une vive lumière.

Le zinc décompose facilement la vapeur d'eau sous l'influence de la chaleur, et donne de l'hydrogène et de l'oxyde de zinc. La décomposition de l'eau par le zinc commence à être sensible à 100°. Cette expérience peut être exécutée au moyen de l'appa-

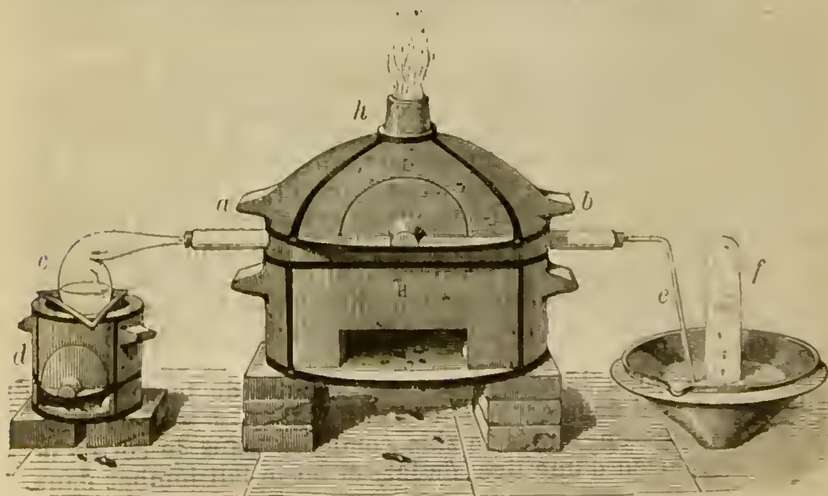


Fig. 116.

reil représenté dans la figure 116. Le zinc décompose l'eau à froid sous l'influence des acides, même faibles, et dégage de

l'hydrogène : $SO^3,HO + Zn = SO^3,ZnO + H$; c'est ainsi que l'on prépare l'hydrogène.

Le zinc du commerce, qui contient de petites quantités de fer, de plomb, de soufre, d'arsenic, de phosphore et de carbone, se dissout rapidement dans les acides; le zinc pur, au contraire, n'est attaqué qu'avec lenteur par les acides, surtout dans des vases de verre.

Les hydrates de potasse et de soude dissolvent le zinc sous l'influence de la chaleur, forment des zincates alcalins et dégagent de l'hydrogène.

Le zinc précipite de leurs dissolutions un grand nombre de métaux tels que le cuivre, l'étain, l'antimoine, etc. Mis en contact avec une dissolution d'un sel de fer, il détermine la décomposition de l'eau ; l'hydrogène se dégage, tandis que l'oxygène se porte sur le zinc qui se dissout et précipite le fer à l'état de peroxyde.

Usages du zinc. — Le zinc réduit en feuilles est employé pour toitures, gouttières, tuyaux de conduite, ornements repoussés. Le zinc est l'élément électro-positif des piles employées par l'industrie. Pulvérisé, il est employé dans les feux d'artifice pour produire des étoiles brillantes. Indépendamment de ses applications à l'état libre, il entre dans la composition du *laiton*, du *maillechort*. Le fer galvanisé employé pour les fils télégraphiques est du fer recouvert de zinc par immersion dans un bain de ce métal.

OXYDES DE ZINC.

Le zinc forme avec l'oxygène quatre composés :
Le sous-oxyde de zinc Zn^2O;
Le protoxyde de zinc anhydre ZnO ;
L'hydrate d'oxyde de zinc ZnO,HO ;
Le bioxyde de zinc ZnO^2.

PROTOXYDE DE ZINC ANHYDRE. ZnO.

Équivalent = 506,50 ou 40,52.

Le protoxyde de zinc était connu autrefois sous les noms de *fleurs de zinc*, *pompholix*, *nihilum album*, *lana philosophica*, etc.

Cet oxyde est blanc; il devient jaune quand on le calcine, mais reprend sa couleur primitive par le refroidissement. Il est complétement fixe et indécomposable par la chaleur. L'oxyde de zinc est réduit facilement par le charbon ; exposé à l'air, il absorbe de l'acide carbonique, et acquiert ainsi la propriété de faire effervescence avec les acides.

On obtient l'oxyde de zinc cristallisé en soumettant le zinc à l'action de la vapeur d'eau. On le trouve souvent aussi cristal-

lisé dans les cheminées de certaines usines; ses cristaux sont alors jaunâtres et présentent la forme de prismes courts, à six pans, avec une seule face terminale.

L'oxyde de zinc anhydre se dissout assez difficilement dans les dissolutions alcalines même concentrées; mais lorsqu'on le fond au creuset d'argent avec de la potasse ou de la soude, il forme avec ces bases des combinaisons solubles dans lesquelles l'oxyde de zinc joue le rôle d'acide.

On prépare ordinairement l'oxyde de zinc anhydre en chauffant du zinc dans un creuset ouvert; une partie de l'oxyde s'échappe du creuset sous la forme de flocons blancs, et il en reste une grande partie attachée aux parois du creuset ou à la surface du métal; on le détache de temps en temps pour laisser un libre accès à l'air.

L'oxyde de zinc peut encore être préparé en soumettant à la calcination l'azotate de zinc, ou le carbonate de zinc que l'on obtient par double décomposition.

Applications. — L'oxyde de zinc, mêlé à des huiles siccatives, peut remplacer la céruse, et porte alors le nom de *blanc de zinc;* cette couleur présente l'avantage de ne pas noircir, comme la céruse, par les émanations sulfureuses; mais elle ne résiste pas aussi bien que la céruse aux intempéries de l'air.

On peut obtenir une peinture résistant bien à l'air et à l'humidité, en délayant l'oxyde de zinc dans une dissolution concentrée (58° Baumé) de chlorure de zinc, additionnée d'un peu de carbonate de soude (Sorel). On applique cette couleur sur les substances à recouvrir, et, au bout de quelques heures, elle est déjà adhérente et dure.

L'oxyde de zinc délayé dans l'azotate de cobalt et chauffé au rouge, donne une couleur verte connue sous le nom de vert de Rihnmann.

HYDRATE D'OXYDE DE ZINC.

L'oxyde de zinc hydraté s'obtient en versant de la potasse étendue dans une dissolution d'un sel de zinc; on doit éviter d'ajouter un excès d'alcali qui dissoudrait l'hydrate d'oxyde de zinc. Ce corps est blanc; après une dessiccation à l'air sec, il a pour composition ZnO,HO. Lorsqu'il vient d'être précipité, il se dissout très-facilement dans les dissolutions alcalines même très-étendues, mais il perd cette propriété par une simple dessiccation à la température ordinaire, et ne se dissout plus dans les alcalis que sous l'influence de la chaleur.

L'hydrate d'oxyde de zinc est soluble dans la potasse, la soude et l'ammoniaque, et forme des composés salins qui portent le nom de *zincates*.

Lorsqu'on introduit du fer et du zinc dans un flacon contenant de la potasse ou de l'ammoniaque, il se dégage de l'hydrogène, et il se dépose contre les parois du vase des cristaux brillants qui ont pour formule : ZnO,HO, et qui dérivent d'un

prisme droit rhomboïdal (M. Nicklès); le zinc seul se dissout dans cette réaction, et le fer sert de pôle positif; ce dernier métal peut être remplacé par du plomb ou par du cuivre.

CARACTÈRES DES SELS DE ZINC

Le protoxyde de zinc est le seul oxyde de ce métal qui forme des sels.

Les sels de zinc sont incolores, d'une saveur styptique, amère et nauséabonde. Ils sont vénéneux et agissent à faible dose, comme l'émétique; ils ont été longtemps employés comme vomitifs. Le zinc, étant un métal qui s'oxyde facilement sous l'influence des matières organiques et dont les sels sont vénéneux, ne peut être appliqué à la confection des vases destinés à la préparation ou à la conservation des aliments ou des boissons.

Les sels de zinc ont une réaction acide; ils ne sont précipités par aucun métal; on les reconnaît aux caractères suivants :

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de réactif.

Carbonate de soude ou de potasse. — Précipité blanc de carbonate basique, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans la potasse et l'ammoniaque. Ce précipité ne se forme pas quand la dissolution contient une grande quantité de sel ammoniac, mais reparaît par une ébullition prolongée.

(*) *Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

(*) *Phosphate de soude.* — Précipité blanc de phosphate de zinc, soluble dans les acides, ainsi que dans la potasse, la soude et l'ammoniaque.

(*) *Acide oxalique ou oxalate alcalin.* — Précipité blanc cristallin, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps, lorsque les dissolutions sont étendues ; il est soluble dans la potasse, dans l'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique. Le sel ammoniac ne s'oppose pas sensiblement à la précipitation.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc insoluble dans les acides. Il est teint en bleu si la dissolution est très-acide.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune sale, soluble dans l'acide chlorhydrique libre. Ce précipité est le seul composé coloré que forment les sels de zinc avec les réactifs.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité, à moins que l'acide du sel ne soit peu énergique. Ainsi l'acétate de zinc est précipité complétement par l'acide sulfhydrique.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité blanc de sulfure hydraté. Si la liqueur était très-acide, le précipité ne se formerait pas.

Chauffés au chalumeau sur un charbon, à la flamme intérieure et avec addition de carbonate de soude, les sels de zinc

donnent un petit grain métallique qui dégage des fumées blanches.

Le zinc contenant presque toujours du fer, ce dernier métal entre en dissolution lorsqu'on traite le zinc du commerce par les acides ; aussi les dissolutions de zinc précipitent-elles souvent en bleu par le cyanoferrure de potassium. Pour obtenir un sel de zinc exempt de fer, il suffit de mettre le zinc divisé en contact avec un excès d'acide azotique étendu d'eau. Le zinc seul entre en dissolution, tandis que le fer reste en suspension dans la liqueur à l'état d'hydrate de sesqui-oxyde (Gay-Lussac).

(*) SULFURE DE ZINC. ZnS.

Équiv. = 606,50 ou 48,52.

Le sulfure de zinc hydraté qu'on obtient en versant un sulfure soluble dans un sel de zinc, ou en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acétate de zinc, est une poudre blanche, légère, insoluble dans l'eau ; il est attaqué à chaud par l'acide chlorhydrique concentré.

Le sulfure anhydre peut être préparé par un grand nombre de procédés, mais on l'obtient, en général, en distillant à plusieurs reprises un mélange de fleur de soufre et d'oxyde de zinc.

Le zinc détone quelquefois quand on le chauffe avec du soufre ou avec certains sulfures, tels que le cinabre et le persulfure de potassium.

Le sulfate de zinc chauffé avec du charbon est réduit à l'état de sulfure.

Le sulfure de zinc anhydre préparé par les méthodes précédentes est une poudre jaune beaucoup plus difficile à fondre que le zinc ; il se dissout avec lenteur dans l'acide chlorhydrique concentré, en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de zinc natif est connu sous le nom de *blende*. Il se rencontre en général dans les roches de transition ou dans les terrains primitifs stratiformes.

On rencontre rarement le sulfure de zinc à l'état de pureté ; il contient en général des sulfures de fer, de cadmium, de plomb, de cuivre, d'arsenic, de l'alumine, de la silice, de la magnésie et du fluorure de calcium.

Le sulfure de zinc, grillé au rouge sombre, se transforme en sous-sulfate, en dégageant de l'acide sulfureux ; mais, à une température plus élevée, ce dernier sel se décompose et laisse pour résidu de l'oxyde de zinc : le grillage complet de la blende est assez difficile.

Le sulfure de zinc se combine avec les sulfures alcalins. On obtient un sulfure double de zinc et de sodium, en fondant le sulfure de zinc avec le carbonate de soude (M. Berthier).

On peut retirer tout le zinc contenu dans la blende, en distillant ce sulfure avec 1 partie de charbon et 5 parties et un tiers de carbonate de chaux (Berzelius).

SULFATE DE ZINC. $ZnO,SO^3,7HO$.

Équiv. = 1794,00 ou 143,52.

Le sulfate de zinc est blanc ; lorsqu'il cristallise à la température ordinaire, il contient 43,92 pour 100 d'eau ou 7 équivalents. Ses cristaux affectent la forme prismatique et sont semblables aux cristaux de sulfate de magnésie.

Le sulfate à 7 équivalents d'eau : $SO^3,ZnO,7HO$, est soluble dans deux fois et demie son poids d'eau à la température ordinaire, et dans son propre poids d'eau à 100°. Exposé à l'action de la chaleur, il commence par se déshydrater, puis il perd de l'oxygène et de l'acide sulfureux, et se change en un sulfate basique qu'une température rouge décompose complétement en acide sulfureux, en oxygène et en oxyde de zinc. Calciné avec du charbon dans une cornue de grès, le sulfate de zinc laisse distiller du zinc métallique.

Pour obtenir le sulfate de zinc pur, on dissout le zinc du commerce dans l'acide sulfurique faible, et l'on fait passer un excès de chlore dans la liqueur pour suroxyder le fer. On fait légèrement chauffer la dissolution avec du carbonate de zinc qui précipite le sesqui-oxyde de fer ; il ne reste plus qu'à filtrer la liqueur, et à l'évaporer, pour obtenir des cristaux de sulfate de zinc pur.

Le sulfate de zinc du commerce provient du grillage de la blende : il contient ordinairement du sulfate de magnésie et des traces de sulfates de fer et de cuivre. On le fait fondre dans son eau de cristallisation, et on le coule en masses blanches tantôt cristallines, tantôt amorphes et compactes. Il est désigné quelquefois sous le nom de *vitriol blanc* ; on l'emploie dans quelques opérations de teinture ; on s'en sert aussi en médecine pour les maladies des yeux.

(*) CARBONATE DE ZINC. ZnO,CO^2.

Équiv. = 781,50 ou 62,50.

Ce sel se rencontre dans la nature en petits cristaux, et plus souvent sous des formes épigéniques, empruntées à la chaux carbonatée : on le trouve aussi en stalactites et en masses amorphes.

Il est connu des minéralogistes sous les noms de *smithsonite*, *calamine*, *zinconite*.

Le carbonate de zinc naturel est souvent mélangé au silicate de zinc, aux carbonates de fer, de cuivre, et à la galène. Sa formule est CO^2,ZnO.

Le carbonate de zinc est insoluble dans l'eau pure, mais il est légèrement soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Sa

composition permet de le considérer comme résultant de l'union de 2 équivalents de carbonate neutre de zinc avec 3 équivalents d'hydrate d'oxyde de zinc : $(CO^2,ZnO)^2,(ZnO,HO)^3$.

On obtient un carbonate de zinc cristallisé en dissolvant de l'oxyde de zinc dans la potasse ou la soude, et en abandonnant la dissolution à elle-même au contact de l'air ; elle absorbe ainsi peu à peu de l'acide carbonique, et laisse déposer des cristaux.

Le carbonate de zinc, soumis à l'action de la chaleur, perd son eau en même temps que son acide carbonique, et laisse un résidu d'oxyde de zinc.

(*) EXTRACTION DU ZINC.

Bien que les minéraux qui contiennent du zinc soient nombreux, il n'y en a que trois qui soient assez abondants pour servir de minerais, et encore l'un d'eux, le silicate, étant irréductible par le charbon, ne peut servir à la fabrication du zinc par les procédés actuellement employés : les minerais du zinc se réduisent donc à deux, qui sont la *calamine* (carbonate de zinc) et la *blende* (sulfure de zinc).

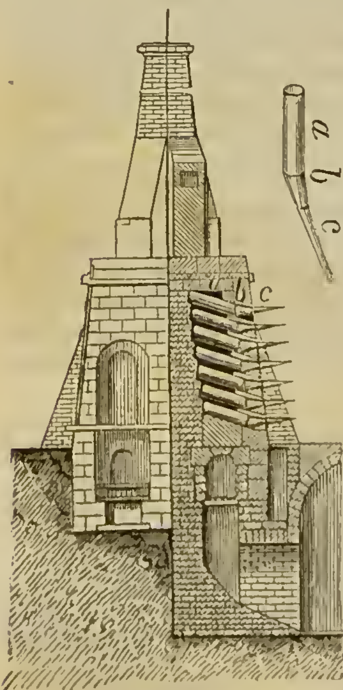


Fig. 117.

Traitement métallurgique. — Le traitement métallurgique des minerais de zinc comprend deux opérations bien distinctes : la calcination ou le grillage du minerai, et la réduction de l'oxyde par le charbon dans des appareils distillatoires convenablement disposés.

Le zinc est toujours extrait de ses minerais par distillation.

On calcine d'abord la calamine pour en chasser l'eau et l'acide carbonique ; cette opération s'exécute, en Belgique, dans des fours coulants analogues aux fours à chaux : en Angleterre, cette calcination se fait dans les fours à réverbère, chauffés à la houille : dans la Silésie et la Carinthie, on calcine les minerais de zinc dans des fours à réverbère chauffés par les flammes perdues des fours de réduction.

Le grillage de la blende a pour but de ramener ce sulfure à l'état d'oxyde ; il est très-rare qu'on y arrive en une seule opération : ordinairement on fait d'abord subir à la blende en morceaux un premier grillage pour la désagréger et chasser la

plus grande partie du soufre qu'elle contient. Ce grillage s'exécute, soit dans des fours à réverbère chauffés au bois, à la houille ou à flammes perdues, soit dans des fours coulants à cuisson continue, soit dans des fourneaux à cuve à courant d'air forcé. Le soufre contenu dans la blende permet de n'ajouter du combustible qu'au commencement de la mise en feu : en chargeant les fours avec la blende et un peu de nitre, on peut employer le mélange gazeux qui se dégage au gueulard, pour la fabrication de l'acide sulfurique. La blende, grillée une première fois, est finement pulvérisée et grillée de nouveau dans un four à réverbère, qui est ordinairement chauffé par les flammes perdues du four de réduction.

Le minerai, étant ramené par le grillage ou la calcination à l'état d'oxyde, est mélangé avec son volume d'escarbilles de coke ou de houille sèche grossièrement concassée, puis chargé dans les vases de formes variables où s'opère la distillation d'après l'une des méthodes suivantes.

Méthode belge.

La figure 117 représente le four employé en Belgique pour le minerai de zinc : *a* représente des cornues cylindriques dans lesquelles on introduit le mélange de charbon et de calamine. Chaque four contient 46 cornues ; elles présentent une légère inclinaison d'arrière en avant : ces cornues communiquent avec un tube conique de fonte *b* dans lequel se fait la condensation du zinc, une allonge de tôle *c* retient et condense les vapeurs de zinc qui sont entraînées par le courant du gaz.

Méthode silésienne.

En Silésie la réduction s'opère dans des espèces de moufles

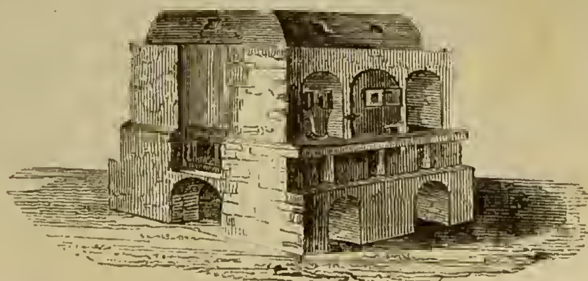


Fig. 118.

accolées deux à deux et reposant à plat sur les deux côtés du four (*fig.* 118) ; les vapeurs de zinc traversent une allonge de

terre appelée *botte* qui communique avec la moufle, et viennent se condenser dans un *pot* qui est en dehors du fourneau.

Méthode anglaise.

En Angleterre la distillation du zinc se fait *per descensum* dans un appareil représenté figure 119. Le mélange est introduit dans les creusets *a*, *a* ; le zinc distille et descend par des tubes verticaux dans les creusets inférieurs *b*, *b*.

Laminage du zinc. — Le zinc destiné au laminage est d'abord purifié par une fusion; on le puise ensuite avec une poche et on le coule dans des lingotières. Les couches supérieures sont les plus pures : les couches inférieures où le plomb et le fer se sont concentrés sont impropres au laminage, et donnent du zinc qui est employé au moulage, à la fabrication des couleurs à base de zinc, etc. Cette refonte se fait quelquefois dans des chaudières de fonte, mais le zinc se combine alors avec une petite quantité de fer ; il est mieux d'opérer la fusion dans des fours à réverbère dont la sole est d'argile réfractaire ; ces fours n'ont qu'une porte placée sous la cheminée et à l'opposé de la grille : on charge les lingots de zinc brut près de l'autel, et le zinc, au fur et à mesure qu'il fond, coule sur la sole et vient se rassembler dans le bassin de réception placé devant la porte de travail; on le puise dans ce bassin pour le couler dans les lingotières. La température doit être aussi basse que possible.

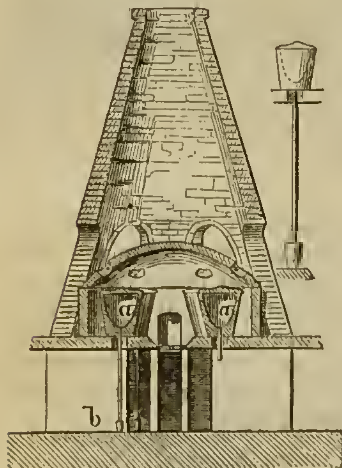


Fig. 119.

Le réchauffage des lingots et des feuilles de zinc s'exécute, soit dans des fours dormants analogues à ceux qu'on emploie pour la tôle, soit dans des fours à réverbère chauffés par les flammes perdues du four à refondre le zinc. Le laminage ne peut se faire qu'à une température dont les limites, très-rapprochées, sont comprises entre 120 et 150 degrés. En deçà et au delà de ces limites, le zinc devient cassant.

(*) CADMIUM. Cd.

Equiv. = 700 ou 56.

Ce métal a été découvert en 1818, par Hermann et Stromeyer.

Le cadmium est un métal d'un blanc bleuâtre, malléable et ductile, qui se trouve dans la nature à l'état de sulfure et accompagne ordinairement le zinc dans ses minerais. Il est plus fusible (360°) et plus volatil (860°) que le zinc; aussi, dans les usines à zinc, les premiers produits de la distillation sont les plus riches en cadmium. Ces produits sont mis à part, et l'on en extrait le cadmium par une nouvelle distillation avec du charbon.

Sa densité est 8,6 à 15°.

On ne connaît qu'un oxyde de cadmium CdO qui forme des sels, faciles à distinguer des sels de zinc, parce que la potasse y forme un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif, et l'acide sulfhydrique, ou les sulfures solubles, un précipité jaune. Le sulfure de cadmium ainsi produit est employé dans les arts à cause de sa belle couleur.

TUNGSTÈNE. Tu ou W.

Equiv. = 1150 ou 92.

L'acide tungstique a été découvert par Schèele en 1780. Peu de temps après, les frères d'Elhuyart démontrèrent la présence du tungstène dans le wolfram (tungstate de fer et de manganèse), et isolèrent ce métal en réduisant l'acide tungstique.

Le tungstène, préparé à une température peu élevée, est d'un gris foncé et peut prendre de l'éclat par le frottement; il est fixe et à peu près infusible. Chauffé à 150° du pyromètre, le tungstène s'agglomère, devient très-dur et se laisse à peine attaquer par la lime.

Sa densité est comprise entre 17,1 et 17,3, pour le métal réduit par le charbon, et entre 17,9 et 18,2 pour le métal réduit par l'hydrogène.

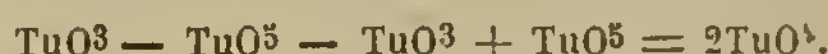
Le tungstène s'oxyde par le grillage, brûle et se transforme en acide tungstique. Ce métal se décompose par l'eau.

On prépare le tungstène métallique en réduisant l'acide tungstique par le charbon à une très-haute température; toutefois, on n'obtient pas ainsi le métal pur, il contient toujours du carbone.

La réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène donne un métal d'une grande pureté, ou bien encore la décomposition du chlorure de tungstène par le sodium, comme l'ont proposé

MM. Wœhler et H. Deville; dans ce cas, il est sans éclat et n'offre aucune texture cristalline. (M. Riche.)

Le tungstène se combine avec l'oxygène pour former un oxyde TuO^2, un acide TuO^3, et un composé intermédiaire TuO^2, TuO^3. En prenant le nombre 1916, pour l'équivalent du tungstène, M. Persoz a été conduit à représenter ces trois composés par les formules :



$$TuO^3 - TuO^5 - TuO^3 + TuO^5 = 2TuO^4.$$

ACIDE TUNGSTIQUE.

On prépare facilement l'acide tungstique anhydre en chauffant au rouge un de ses hydrates.

M. Debray a obtenu des cristaux d'acide tungstique anhydre en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur du tungstate de soude mélangé de carbonate de soude. L'acide tungstique ainsi obtenu cristallise en prismes rectangulaires ou bien en trémies de couleur vert-olive foncé.

Quand on chauffe l'acide tungstique au rouge, il change de teinte, mais par le refroidissement il reprend sa nuance primitive.

L'acide tungstique, même après sa calcination, est soluble dans les dissolutions alcalines et dans l'ammoniaque.

On connaît deux hydrates insolubles d'acide tungstique : le premier $TuO^3,2HO$, est blanc, et le second TuO^3,HO est jaune.

ÉTAIN. Sn.

Equiv. = 737,5 ou 59.

L'étain est un des métaux les plus anciennement connus; il est presque aussi blanc que l'argent ; cependant son reflet est un peu jaunâtre; il manifeste une odeur fort désagréable lorsqu'on le frotte entre les doigts. Il est très-malléable : on peut le réduire par le battage en feuilles minces. L'étain est peu tenace, un fil de 2 millimètres se brise sous un poids d'environ 24 kilogrammes. Il fait entendre, quand on le ploie, un bruit particulier que l'on appelle *cri de l'étain*. L'étain est un des métaux les plus mous et les moins élastiques; aussi n'a-t-il pas de sonorité. Sa densité est 7,285, et n'augmente pas sensiblement par le martelage.

L'étain entre en fusion à la température de 228°. On peut le fondre sur une feuille de papier, lorsqu'il est en lames minces.

L'étain ne se volatilise pas aux températures les plus élevées. Il a une grande tendance à cristalliser. Ses cristaux appartiennent tantôt au système régulier, tantôt au système pyramidal. L'étain fondu qu'on abandonne à un refroidissement lent, cris-

tallise en prismes à huit faces. Quand on décape l'étain par un acide, on reconnaît que sa texture est cristalline.

(*) Pour réduire l'étain en poudre, on le fait fondre à une température aussi basse que possible, et on l'agite vivement, jusqu'à ce qu'il soit refroidi, avec un pinceau formé de fils de fer très-fins. On obtient ainsi une poudre métallique que l'on met en suspension dans l'eau, et dont on sépare les parties les plus lourdes par décantation. Cette poudre d'étain mêlée avec de la glu fondue, sert dans l'Inde à préparer une espèce de peinture métallique qui prend l'aspect de l'argent lorsqu'on la brunit avec une agate.

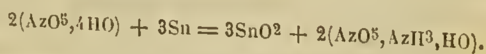
L'étain n'agit pas sensiblement à la température ordinaire sur l'air sec ou humide; aussi peut-on le conserver pendant longtemps à l'air sans altération. Mais lorsqu'on élève la température, l'étain s'oxyde rapidement, se transforme d'abord en protoxyde d'étain, et ensuite en acide stannique anhydre. Si l'on chauffe une petite quantité d'étain au rouge blanc, au moyen du chalumeau, et qu'on le projette sur le sol, on voit le métal se diviser en petits globules qui brûlent avec un vif éclat.

L'étain décompose l'eau au rouge, en se transformant en acide stannique.

L'acide sulfurique étendu d'eau n'attaque pas l'étain d'une manière bien sensible, mais, lorsqu'il est concentré et bouillant, il l'oxyde rapidement et dégage de l'acide sulfureux en laissant un résidu de sulfate de protoxyde d'étain, ou une combinaison d'acide sulfurique et d'acide stannique.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'étain et le fait passer à l'état de protochlorure, en dégageant de l'hydrogène dont l'odeur est ordinairement alliacée : $Sn + ClH = SnCl + H$. Le même acide étendu et froid ne dissout l'étain qu'avec une grande lenteur.

L'étain est attaqué par l'acide azotique qui le transforme en acide métastannique hydraté $Sn^5O^{10},10HO$, insoluble dans un excès d'acide azotique; il se dégage du bioxyde d'azote qui se transforme à l'air en vapeurs rutilantes. L'eau concourt à cette oxydation, et son hydrogène, en s'unissant à une partie de l'azote de l'acide azotique, produit de l'ammoniaque qu'on retrouve dans la liqueur à l'état d'azotate. La réaction peut s'exprimer ainsi :



$$2(AzO^5,4HO) + 3Sn = 3SnO^2 + 2(AzO^5,AzH^3,HO).$$

Lorsque l'acide azotique est monohydraté, il peut rester en contact avec l'étain sans l'altérer; mais si l'on ajoute une petite quantité d'eau, l'action se décide tout à coup, le métal est attaqué avec une extrême vivacité, il y a production de chaleur et quelquefois même de lumière : le mélange entre en ébullition, et dégage une grande quantité de vapeurs nitreuses.

L'acide azotique très-faible attaque aussi l'étain, mais avec lenteur.

L'eau régale dissout rapidement l'étain, et produit du bichlo-

rure d'étain, ou de l'acide métastannique, si l'acide azotique est en excès relativement à l'acide chlorhydrique.

Les alcalis hydratés agissent sur l'étain en dégageant de l'hydrogène, et en produisant des métastannates solubles.

Les corps comburants, comme le nitre, attaquent aussi l'étain sous l'influence de la chaleur, et le font passer à l'état d'acide métastannique.

L'étain s'unit directement au soufre, au phosphore, à l'arsenic, au chlore et à un grand nombre de métaux.

L'étain du commerce contient ordinairement une petite quantité de plomb, de fer, de cuivre et d'arsenic. L'étain le plus estimé est celui de Malacca. Les marchands d'étain jugent de la pureté de ce métal en le fondant à une douce chaleur, et en examinant l'aspect de sa surface au moment où il se solidifie : l'étain le plus pur est le plus blanc, le plus brillant, et celui qui présente le moins d'indices de cristallisation à sa surface. Lorsque l'étain se recouvre de ramifications cristallines, après le refroidissement ou par l'action des acides, lorsque surtout il présente une surface d'un blanc mat, on peut être à peu près assuré qu'il contient des corps étrangers.

(*) Pour reconnaître le degré d'impureté de l'étain, on le soumet aux épreuves suivantes.

On le réduit en grenailles ou en lames, et l'on en pèse 50 grammes qu'on traite dans un matras par 400 ou 500 grammes d'acide chlorhydrique. Si le métal est arsénifère, il laisse un résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, qui consiste en arsenic presque pur ; ce résidu répand une odeur fortement alliacée lorsqu'on en projette sur un charbon rouge.

On peut reconnaître si l'étain contient du plomb, du fer et du cuivre, en le faisant bouillir avec de l'acide azotique qui dissout ces trois derniers métaux et transforme l'étain en acide métastannique insoluble. La dissolution, évaporée et reprise par l'eau, forme un précipité blanc avec l'acide sulfurique, quand elle renferme du plomb. Après avoir éliminé par le filtre le sulfate de plomb, on divise la liqueur en deux parties. L'une traitée par le cyanoferrure de potassium se colore en bleu, quand elle contient du fer ; une lame de fer plongée dans l'autre partie se recouvre d'une couche métallique rouge quand elle renferme du cuivre.

L'étain peut être obtenu à l'état de pureté par le procédé suivant. On fait une dissolution chlorhydrique concentrée d'étain du commerce, on la laisse refroidir, et on la recouvre d'une couche d'eau en l'agitant le moins possible. On plonge une lame d'étain jusque dans la partie inférieure du vase, et au bout de quelques heures cette lame se recouvre de beaux cristaux d'étain de la plus grande netteté.

Lorsque l'étain ne renferme pas d'antimoine, on le traite par l'acide azotique qui le transforme en acide métastannique insoluble et dissout les métaux étrangers ; le précipité lavé avec de l'acide chlorhydrique faible et calciné dans un creuset brasqué donne de l'étain pur.

On pensait, à une certaine époque, que l'étain du commerce contenait assez d'arsenic pour être d'un usage dangereux dans la confection des vases culinaires ; en 1781, Bayen et Charlard démontrèrent que les étains de Malacca et de Banca ne renferment pas de proportions appréciables d'arsenic, et que les autres espèces d'étain en contiennent au plus 1/600, quantité tout à fait insuffisante pour donner à l'étain des propriétés vénéneuses.

OXYDES D'ÉTAIN.

Les différents oxydes d'étain présentent la composition suivante :

Protoxyde d'étain.....................	SnO ;
Acide métastannique..................	$Sn^5O^{10},10HO$;
— stannique......................	$SnO^2.HO$;
Stannate de protoxyde d'étain.........	$Sn^2O^3 = SnO^2.SnO$;
Métastannate de protoxyde d'étain.....	$Sn^6O^{11} = Sn^5O^{10},SnO$.

HYDRATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN. SnO,HO.

L'hydrate de protoxyde d'étain se prépare en traitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, ou mieux par le carbonate de potasse ou de soude ; il se dégage de l'acide carbonique et du protoxyde d'étain hydraté qui se précipite.

Ce corps est blanc, insoluble dans l'eau ; quand on le chauffe à l'abri de l'air, il perd son eau et se transforme en protoxyde anhydre.

L'hydrate de protoxyde d'étain peut jouer le rôle d'acide ; il se dissout très-facilement dans la potasse et la soude, et forme des *stannites*, mais il perd sa solubilité dans les alcalis en devenant anhydre ; aussi lorsqu'on évapore, même dans le vide, une dissolution d'hydrate d'oxyde d'étain dans la potasse, l'alcali en excès déshydrate l'oxyde d'étain à un certain point de la concentration, et détermine la précipitation du protoxyde d'étain anhydre qui se dépose souvent en cristaux assez volumineux.

Si l'on évapore rapidement une dissolution de protoxyde d'étain dans la potasse concentrée et en excès, il se forme un stannate alcalin et il se dépose de l'étain métallique :



$$2(SnO,KO) = Sn + SnO^2,KO + KO.$$

OXYDE D'ÉTAIN ANHYDRE. SnO.

Equiv. = 837,5 ou 67.

Cet oxyde est insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines étendues ; il se dissout facilement dans les acides ;

chauffé au contact de l'air, il s'enflamme comme de l'amadou, et se transforme en acide stannique. Quand il est cristallisé, il est beaucoup moins altérable.

Selon son mode de préparation, il se présente avec des propriétés physiques différentes ; il peut être brun, noir ou rouge : ces deux dernières modifications du protoxyde d'étain ont été trouvées il y a peu d'années (Fremy).

On obtient l'oxyde d'étain anhydre et cristallisé en lames de couleur olive en faisant bouillir de l'hydrate de protoxyde d'étain avec un excès d'ammoniaque.

Une dissolution d'hydrate de protoxyde d'étain dans la potasse donne, lorsqu'on l'évapore dans le vide, des cristaux durs et brillants de protoxyde d'étain, qui sont noirs.

L'hydrate de protoxyde d'étain se déshydrate encore lorsqu'on le fait bouillir avec une eau légèrement alcaline, employée en quantité insuffisante pour le dissoudre ; on obtient ainsi des cristaux noirs de protoxyde d'étain anhydre. L'oxyde d'étain noir et cristallisé, obtenu par les deux méthodes précédentes, éprouve, quand on le chauffe, une espèce de décrépitation ; chaque cristal se transforme en un grand nombre de petites lames douces au toucher, de couleur olive, qui ressemblent à l'oxyde préparé par l'ammoniaque.

On peut préparer un oxyde d'étain anhydre d'un très-beau rouge de minium en précipitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, faisant bouillir l'oxyde pendant quelques minutes avec un excès d'ammoniaque, et desséchant ensuite le précipité à une température modérée en présence du sel ammoniac qui a pris naissance. On voit l'hydrate blanc se transformer en un corps d'un très-beau rouge. Cet oxyde perd sa couleur rouge quand on le frotte avec un corps dur, et se transforme en oxyde de couleur olive, qui représente l'état le plus stable du protoxyde d'étain.

L'hydrate de protoxyde d'étain dissous dans un léger excès d'acide acétique, d'une densité de 1,06, s'en sépare peu à peu vers 56°, en petits grains cristallins pesants et compactes, d'un rouge foncé (M. Roth).

ACIDE MÉTASTANNIQUE. Sn^5O^{10} (1)

Equiv. = 4676,45 ou 374,11.

L'étain traité par l'acide azotique concentré se transforme complétement en une poudre blanche, à laquelle on a donné le nom d'*acide métastannique*.

Cet acide, desséché dans de l'air sec, a pour composition : $Sn^5O^{10},10HO$; exposé pendant quelque temps à une température de 100°, il perd 5 équivalents d'eau, et devient alors $Sn^5O^{10},5HO$.

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métastannique et stannique.*

Il est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau, et dans les acides azotique et sulfurique étendus; l'acide sulfurique monohydraté le dissout en proportion considérable ; cette combinaison n'est détruite ni par l'eau ni par l'alcool. L'acide métastannique peut également s'unir à un certain nombre d'acides organiques.

Cet acide se combine seulement à 1 équivalent de base et donne des *métastannates*, dont la formule générale est $MO,4HO,Sn^5O^{10}$.

L'acide métastannique donne aux verres une couleur opaline ; il entre dans la composition des émaux et du *pink-colour* employé à donner à la faïence la couleur rouge-sang; on prépare cette couleur en calcinant au rouge un mélange de 100 parties de bi-oxyde d'étain, 34 de craie, et une partie d'oxyde de chrome.

ACIDE STANNIQUE. SnO^2,HO.

Équiv. = 935,29 ou 74,82.

L'acide stannique s'obtient en décomposant par l'eau le perchlorure d'étain ou en précipitant un stannate soluble par un acide.

Cet acide est blanc, gélatineux, insoluble dans l'eau ; il se dissout dans les acides azotique et sulfurique étendus, tandis que l'acide métastannique est insoluble dans ces acides ; il a pour formule SnO^2,HO, lorsqu'il est desséché dans le vide : si on le soumet à une légère chaleur, il se transforme en acide métastannique.

Chauffé à une température rouge, il se déshydrate complétement, devient jaune, et prend une grande dureté ; l'acide stannique anhydre n'est pas décomposé par la chaleur.

STANNATES.

Ces sels sont représentés par la formule générale : SnO^2,MO. Les stannates alcalins cristallisent facilement. Ils peuvent être obtenus anhydres. On les prépare en dissolvant de l'acide stannique dans les alcalis, ou bien en calcinant l'acide métastannique ou les métastannates avec un excès de base.

Il existe des caractères distinctifs bien tranchés entre l'acide stannique et l'acide métastannique, et les sels formés par ces deux acides.

L'acide métastannique est insoluble dans les acides étendus ; l'acide stannique s'y dissout très-sensiblement.

Les métastannates sont en général incristallisables, tandis que les stannates cristallisent avec facilité.

Les métastannates se décomposent quand on les déshydrate, tandis que les stannates peuvent exister à l'état anhydre ; l'équivalent de l'acide métastannique anhydre est Sn^5O^{10}, et celui de l'acide stannique est SnO^2.

C'est donc à tort qu'on avait considéré les acides métastannique et stannique comme ayant le même équivalent, et qu'on avait confondu les combinaisons que ces deux acides peuvent former avec les bases.

CARACTÈRES DES SELS D'ÉTAIN

SELS AU MINIMUM.

Les sels formés par le protoxyde d'étain rougissent toujours la teinture de tournesol. Ils sont incolores, et possèdent une saveur styptique très-persistante.

Ils exhalent une odeur désagréable de poisson, quand on les met en contact avec la peau.

Une petite quantité d'eau les dissout ordinairement sans les altérer; mais si l'eau est en proportion considérable, elle les décompose en sels acides solubles et en sous-sels blancs qui se précipitent : la présence d'un excès d'acide empêche cette décomposition.

Les sels de protoxyde d'étain forment, avec les différents réactifs, les précipités suivants :

Potasse. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, soluble dans un excès d'alcali. Cette liqueur, soumise à une évaporation lente dans le vide, abandonne des cristaux de protoxyde d'étain anhydre; elle se décompose par l'ébullition en étain métallique qui se précipite sous forme d'une poudre noire, et en stannate de potasse qui reste en dissolution.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, insoluble dans un excès de précipitant. Par une ébullition prolongée, cet hydrate se transforme en protoxyde d'étain cristallisé, de couleur olive.

(*) *Carbonate de potasse.* — Dégagement d'acide carbonique et précipité blanc de protoxyde d'étain hydraté, insoluble dans un excès de réactif.

(*) *Acide oxalique.* — Précipité blanc d'oxalate d'étain.

(*) *Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc gélatineux.

(*) *Cyanoferride de potassium.* — Précipité blanc.

(*) *Tannin.* — Précipité brun jaunâtre.

Sulfhydrate d'ammoniaque. Sulfure de potassium. — Précipité blanc soluble dans un grand excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun.

(*) *Iodure de potassium.* — Précipité blanc devenant jaune et souvent rouge.

Chlorure d'or. — Lorsque la dissolution est très-étendue, on obtient une coloration pourpre. Quand elle est plus concentrée, il se produit un précipité brun (pourpre de Cassius).

(*) *Bichlorure de mercure.* — Réduction du sel de mercure et formation d'un précipité gris de mercure métallique très-divisé.

Le zinc plongé dans les sels d'étain détermine la précipitation de l'étain à l'état métallique, qui se dépose sous la forme de paillettes d'un gris blanc.

La présence des matières organiques empêche souvent les sels d'étain d'être précipités par les alcalis.

SELS AU MAXIMUM.

Les caractères de ces sels se rapportent tous au bichlorure d'étain qui est le seul sel d'étain au maximum que l'on connaisse.

Potasse. — Précipité blanc gélatineux soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

(*) *Carbonate de potasse.* — Précipité blanc accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

(*) *Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc gélatineux qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps.

(*) *Cyanoferride de potassium.* — Pas de précipité.

(*) *Tannin.* — Précipité blanc gélatineux, n'apparaissant que lentement.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune soluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité jaune qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps.

Chlorure d'or. — Pas de précipité.

Zinc. — Précipité d'étain.

Le chlorure d'or et le sulfhydrate d'ammoniaque sont les deux réactifs que l'on emploie de préférence pour reconnaître l'état d'oxydation de l'étain.

PROTOCHLORURE D'ÉTAIN. $SnCl$.

Équiv. = 1181,25 ou 94,5.

On obtient le chlorure d'étain anhydre en chauffant de l'étain dans un courant de gaz acide chlorhydrique, ou en distillant un mélange de parties égales de bichlorures de mercure et d'étain.

Pour préparer le protochlorure d'étain par voie humide, on dissout l'étain dans l'acide chlorhydrique bouillant ; il se dégage de l'hydrogène dont l'odeur est fétide ; la liqueur est évaporée jusqu'à cristallisation : on obtient alors des cristaux dont la composition est représentée par la formule $SnCl + 2HO$. Pour hâter la dissolution de l'étain dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de temps en temps une petite quantité d'acide azotique.

Le chlorure d'étain anhydre est brillant, d'une cassure vitreuse; introduit dans un flacon de chlore, il s'enflamme et se

transforme en un liquide incolore qui est le bichlorure d'étain. Il est volatil, et distille au rouge blanc. Le chlorure d'étain hydraté peut cristalliser en octaèdres volumineux : il se dépose quelquefois d'une dissolution acide en lames micacées et brillantes. On le trouve dans le commerce cristallisé en aiguilles transparentes. Soumis à l'action de la chaleur, il fond à 250°, en se décomposant partiellement.

Le protochlorure d'étain possède une saveur styptique ; il est très-soluble dans l'eau, et s'y dissout en produisant un froid considérable : lorsqu'on étend d'eau sa dissolution, elle se décompose en chlorhydrate de chlorure d'étain qui reste en dissolution, et en une combinaison insoluble d'oxyde d'étain et de chlorure non décomposé qui a pour formule : SnCl,SnO. Un excès d'acide empêche cette décomposition.

Le chlorure d'étain se dépose de ses dissolutions à l'état hydraté ; cet hydrate a pour formule : SnCl,2HO. Quand on le chauffe, il se déshydrate ; mais une partie se décompose et dégage de l'acide chlorhydrique. A une température rouge, une quantité considérable de protochlorure d'étain anhydre passe à la distillation, et il ne reste dans le vase distillatoire qu'une trace d'acide stannique.

Le protochlorure d'étain a une grande tendance à absorber l'oxygène ou le chlore pour se transformer en acide stannique ou en bichlorure d'étain ; aussi l'emploie-t-on comme désoxydant ou comme déchlorurant. Il absorbe très-rapidement l'oxygène quand il est humide, se transforme en bichlorure d'étain et en un composé insoluble de bichlorure d'étain et d'acide stannique. Lorsqu'on le traite par l'acide azotique, il produit des vapeurs rutilantes, et se change en acide métastannique.

Le protochlorure d'étain opère la réduction complète d'un grand nombre d'oxydes, tels que les oxydes d'antimoine, de zinc, de mercure et d'argent. Il réduit aussi les acides arsénieux et arsénique, et ramène au minimum d'oxydation les oxydes de cuivre, de fer, de manganèse, les acides tungstique et molybdique, etc. Le protochlorure d'étain forme dans les dissolutions d'or un précipité brun (*pourpre de Cassius*). Il fait passer le bichlorure de mercure, d'abord à l'état de protochlorure, et ensuite à l'état métallique.

Le gaz ammoniac forme une combinaison avec le protochlorure d'étain (M. Persoz).

Les chlorures alcalins forment facilement des chlorures doubles avec le protochlorure d'étain.

Usages. — Le protochlorure d'étain, que l'on nomme souvent dans le commerce *sel d'étain*, sert à préparer le pourpre de Cassius.

Traité par l'acide azotique, il forme la *composition d'étain* des teinturiers. Il sert dans la fabrication des toiles peintes, soit comme *mordant*, soit comme désoxydant énergique. Aussi l'emploie-t-on pour produire des *enlevages* blancs sur des fonds colorés par le sesqui-oxyde de fer. Il agit de la même manière

sur les fonds *bistres* colorés par le peroxyde de manganèse.

Le protochlorure d'étain entre aussi dans la préparation du bleu et du vert d'application et dans l'avivage du rouge turc.

BICHLORURE D'ÉTAIN. $SnCl^2$ (LIQUEUR FUMANTE DE LIBAVIUS).

Équiv. = 1625 ou 130.

On prépare le bichlorure d'étain à l'état anhydre : 1° en chauffant un mélange de 4 parties de bichlorure de mercure et de 1 partie d'étain amalgamé et réduit en poudre ; 2° en soumettant à l'action d'un courant de chlore sec l'étain légèrement chauffé (*fig.* 120).

Pour l'obtenir à l'état d'hydrate, on fait passer du chlore en excès dans une dissolution de protochlorure d'étain, ou bien

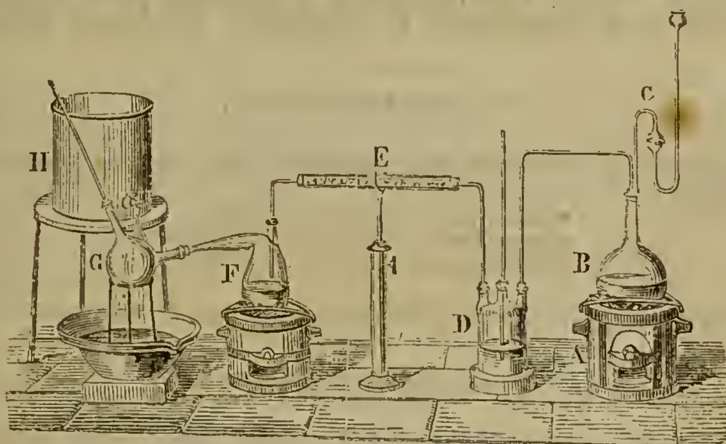


Fig. 120.

on dissout l'étain dans une eau régale faite avec un grand excès d'acide chlorhydrique.

Le perchlorure d'étain anhydre est liquide et incolore, il répand des fumées blanches en se combinant avec l'eau contenue dans l'air : cette propriété l'a fait appeler *liqueur fumante de Libavius*, du nom de l'auteur de sa découverte.

Le bichlorure d'étain est plus lourd que l'eau, sa densité est 2,28. On peut le distiller sans lui faire éprouver aucune décomposition ; son point d'ébullition est à 120°. Sa densité de vapeur est égale à 9,2 (M. Dumas).

Il a une grande affinité pour l'eau, et se combine avec ce liquide en dégageant de la chaleur ; il se forme ainsi un hydrate cristallisable qui a pour formule : $SnCl^2,5HO$, qui se décompose en acide chlorhydrique et en acide métastannique, quand on porte sa dissolution à l'ébullition. Ces cristaux perdent 3 équivalents d'eau par la dessiccation dans le vide (M. Lewy).

L'alcool décompose le bichlorure d'étain en produisant un oxychlorure d'étain et de l'éther.

(*) Le bichlorure d'étain peut absorber l'acide sulfhydrique (M. Dumas) : il se combine avec l'hydrogène phosphoré, et forme un composé qui a pour formule $SnCl^2,PhH^3$ (M. H. Rose).

Il se combine avec le chlorure de soufre, l'ammoniaque et un grand nombre de chlorures métalliques; il peut aussi s'unir à un grand nombre de corps organiques, tels que les éthers, l'essence d'amandes amères, etc. (MM. Kuhlmann et Lewy).

La combinaison de bichlorure d'étain et d'éther sulfurique a pour formule $SnCl^2,(C^4H^5O)^2$.

Usages. — Le bichlorure d'étain entre dans la *composition d'étain* ; on l'emploie pour préparer les toiles qui doivent recevoir les *couleurs vapeurs,* et surtout pour faire des couleurs d'*application*. Il est connu dans le commerce sous le nom d'*oxymuriate d'étain*. Les teinturiers l'emploient pour rehausser l'éclat de la cochenille et la transformer en couleur écarlate.

(*) SULFURES D'ÉTAIN.

Le soufre et l'étain se combinent dans les proportions suivantes :

Protosulfure....................	SnS ;
Sesquisulfure..................	Sn^2S^3 ;
Bisulfure......................	SnS^2.

Ces composés correspondent, comme on le voit, aux oxydes d'étain.

(*) PROTOSULFURE D'ÉTAIN. SnS.

Ce sulfure est noir et insoluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique concentré le dissout en dégageant de l'acide sulfhydrique pur.

Le protosulfure d'étain doit être considéré comme une sulfobase puissante ; en effet, il se combine avec un grand nombre de sulfures, et forme des composés dans lesquels il semble jouer le rôle de base : tels sont le sulfocarbonate d'étain (CS^2,SnS), le sulfarséniate d'étain (AsS^5,SnS), etc.

Ce sulfure s'obtient par voie humide, en précipitant un sel de protoxyde d'étain par l'acide sulfhydrique : pour le préparer par voie sèche, il faut faire chauffer de l'étain avec du soufre, pulvériser la masse et la chauffer avec une nouvelle quantité de soufre jusqu'à ce que le mélange soit entré en fusion.

(*) BISULFURE D'ÉTAIN. SnS².

Ce sulfure peut être obtenu par voie sèche et par voie humide.

On le prépare par voie humide en traitant une dissolution de bichlorure d'étain par l'acide sulfhydrique.

Le bisulfure d'étain ainsi obtenu est d'un jaune sale, insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse, et précipité de cette dissolution par les acides.

Le bisulfure d'étain obtenu par voie sèche a reçu le nom d'*or mussif.*

Pour le préparer, on amalgame 12 parties d'étain avec 6 parties de mercure, on broie l'amalgame avec 7 parties de fleur de soufre et 6 parties de sel ammoniac. On introduit le mélange dans un matras de verre à long col, et on le chauffe lentement au rouge sombre dans un bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs blanches.

La réaction est très-complexe ; il se forme du sulfure de mercure, des chlorures de mercure, d'étain, qui se volatilisent, en même temps qu'une certaine quantité de soufre et de sel ammoniac ; et l'on trouve au fond du ballon une couche cristalline d'or mussif.

Dans cette opération, le sel ammoniac, en se volatilisant, emprunte à la masse une certaine quantité de chaleur latente, ce qui empêche la température de s'élever assez pour que le bisulfure d'étain soit décomposé; en outre, les molécules de sulfure d'étain sont entraînées par les différents produits volatils, et cristallisent en quelque sorte par sublimation.

On peut aussi obtenir le bisulfure d'étain sous forme de paillettes cristallines, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge sombre de l'acide sulfhydrique sec et saturé de vapeurs de bichlorure d'étain anhydre.

L'or mussif est d'un jaune d'or ; il cristallise en belles paillettes hexagonales, douces au toucher, inattaquables par tous les acides, excepté par l'eau régale.

Chauffé au rouge avec le double de son poids de nitre, il fait entendre une violente explosion, et forme du sulfate et du stannate de potasse.

Le bisulfure d'étain se comporte comme un sulfacide puissant, et se combine avec les sulfobases. Il se dissout dans l'hydrate de potasse: dans ce cas, une partie du sulfure se décompose pour produire du stannate de potasse et du sulfure de potassium qui se combine avec le sulfure d'étain non décomposé. Lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse, il chasse l'acide carbonique, et forme du sulfostannate de potasse (SnS^2,KS).

Le bisulfure d'étain se décompose par la chaleur, et donne un mélange de protosulfure et de sesquisulfure d'étain.

L'or mussif sert à bronzer le bois ; il est aussi employé pour frotter les coussins des machines électriques.

(*) EXTRACTION DE L'ÉTAIN.

L'extraction de l'étain est une des opérations métallurgiques

qui présentent le moins de difficultés, car on retire toujours ce métal de l'acide stannique (*cassitérite*), qui se réduit facilement sous l'influence du charbon, et donne de l'étain métallique.

Le minerai cru est trié, bocardé et lavé sur des tables pour le séparer des gangues pierreuses qui l'accompagnent ; puis il est soumis au *grillage*. L'oxyde d'étain n'éprouve aucune altération dans cette opération, tandis que les sulfures et les arséniosulfures s'oxydent et se désagrégent. On bocarde le schlich grillé, et on le soumet à un nouveau lavage, afin de séparer l'oxyde de fer pulvérulent et les autres matières altérées par le grillage.

Par des lavages nombreux et soignés, on arrive à donner à un minerai très-pauvre une grande richesse. Le résidu des lavages est en grande partie formé d'acide stannique ; il est immédiatement soumis à la réduction.

La réduction s'opère soit dans un four à réverbère, soit, plus ordinairement, dans un four à manche (*fig.* 121). On charge le minerai et la houille par couches alternatives, et l'on donne le vent. La réduction a lieu par le carbone et l'oxyde de carbone.

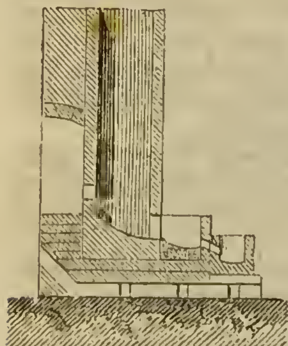


Fig. 121.

L'étain fondu et les scories se rendent dans un creuset extérieur B ; on enlève les scories, et quand le creuset est rempli de métal, on l'écoule par un trou de coulée dans un autre creuset, où on l'agite avec des tiges de bois vert pour réduire l'oxyde dissous. On puise ensuite le métal avec des cuillers de fer, et on le coule dans des lingotières.

On raffine cet étain en le chauffant faiblement sur la sole inclinée d'un petit four à réverbère. Il s'opère une liquation ; l'étain fond le premier, entraînant une faible proportion des métaux étrangers. L'opération répétée plusieurs fois donne le métal sensiblement pur.

La figure 121 représente le fourneau à manche qui sert en Saxe à la réduction des minerais d'étain : le métal est purifié par décantation dans des bassins qui sont placés à la base du fourneau.

ALLIAGE D'ÉTAIN ET DE FER (FER-BLANC).

L'étain s'allie en toutes proportions avec le fer : ces alliages sont cassants, plus ou moins fusibles, selon la quantité de fer qu'ils contiennent ; lorsqu'on les soumet à l'action d'une douce chaleur, on peut séparer en partie l'étain du fer par liquation.

On a analysé un alliage cristallisé qui était formé de 3 équivalents de fer et de 1 équivalent d'étain (M. Lassaigne).

On donne le nom de *fer-blanc* à la tôle recouverte d'un alliage de fer et d'étain. Les couches qui se trouvent en contact avec le fer sont un véritable alliage de ce métal et d'étain ; celle qui forme la surface est de l'étain.

Le fer-blanc est très-précieux pour les usages domestiques, car il présente la ténacité du fer, et peut, comme l'étain, se conserver à l'air humide sans s'oxyder.

Pour que l'étain adhère à la surface des feuilles de tôle, il est indispensable de les décaper, c'est-à-dire d'enlever les couches d'oxyde de fer qui les recouvrent ordinairement. Dans ce but, on les plonge dans une eau acidulée par un mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elles soient devenues très-brillantes et qu'elles ne présentent plus de taches noires à leur surface. Les feuilles de tôle sont ensuite passées dans l'eau pure, et frottées avec du chanvre et du sable.

Après ces opérations préparatoires, on les plonge pendant une heure environ dans un bain de graisse qui les sèche, on les passe au bain d'étain, qui est lui-même recouvert de graisse. Les feuilles séjournent environ une heure et demie dans l'étain. Après cette immersion, on les laisse égoutter sur une grille de fer.

Les feuilles qui sortent de ce bain métallique sont toujours recouvertes d'un excès d'étain, qu'on leur enlève au moyen d'une opération qui porte le nom de *lavage*.

Cette opération consiste à plonger rapidement la feuille de fer-blanc dans un bain d'étain très-pur, de manière à fondre l'excès d'étain qui recouvre la surface du fer-blanc ; on brosse la feuille, on la passe dans un nouveau bain d'étain pour effacer les marques de la brosse, et on la plonge dans un bain de suif fondu qui fait écouler l'excès d'étain. Pour terminer la préparation des feuilles de fer-blanc, il ne reste plus qu'à les nettoyer, ce qu'on fait en les frottant avec du son.

Le fer-blanc offre l'aspect de l'étain ; il conserve longtemps son éclat, à moins qu'il ne présente à sa surface une fissure ou un trou qui mette le fer à découvert ; il se forme alors des taches de rouille qui augmentent rapidement.

MOIRÉ MÉTALLIQUE.

Lorsqu'on plonge du fer-blanc dans une liqueur acide, les couches d'étain qui forment la surface entrent en dissolution, et mettent à nu les couches inférieures qui prennent une apparence cristalline et chatoyante : c'est ainsi que se prépare le moiré.

On peut employer, pour moirer le fer-blanc, les mélanges suivants :

1° 8 parties d'eau, 4 de sel marin, 2 d'acide azotique ;
2° 8 parties d'eau, 2 d'acide azotique, 3 d'acide chlorhydrique ;

3° 8 parties d'eau, 1 d'acide sulfurique, 2 d'acide chlorhydrique.

Le fer-blanc le plus convenable pour la fabrication du moiré est celui qui est préparé avec de l'étain très-pur.

Le fer-blanc destiné au moiré métallique doit être recouvert d'une couche d'étain plus épaisse que celle que présente le fer-blanc ordinaire : si la couche d'étain était trop mince, les cristaux mis à nu seraient toujours petits.

Pour préparer le moiré, on chauffe légèrement la feuille de fer-blanc, et l'on y passe à l'aide d'une éponge une couche bien égale de liqueur acide : on voit apparaître immédiatement les cristaux métalliques ; on arrête l'action de l'acide en plongeant la feuille de fer-blanc dans l'eau ; si l'acide agissait trop longtemps, la tôle serait bientôt mise à nu, et donnerait des taches noires.

Pour conserver le moiré, il faut le sécher rapidement et le recouvrir ensuite d'une couche de vernis. En employant des vernis diversement colorés, on obtient des moirés dont l'effet est souvent très-agréable.

Usages de l'étain. — L'étain, étant un métal difficilement altérable, est employé à la fabrication d'un grand nombre de vases et d'ustensiles pour l'usage domestique. Il sert surtout à étamer le cuivre. La fabrication des feuilles minces d'étain qui servent à préserver un grand nombre de substances de l'action de l'air et de l'humidité, l'étamage des glaces, la fabrication du bronze, la soudure des plombiers, le fer-blanc, emploient une grande quantité d'étain. Les deux chlorures d'étain sont des mordants très-utiles dans la teinture. L'étain sert aussi à préparer l'or mussif, le pourpre de Cassius, le *pink-colour*, la laque minérale, etc.

PLOMB. Pb.

Équiv. = 1294,50 ou 103,56.

Le plomb est d'un gris bleuâtre, il est ordinairement terne, quand il a subi l'action de l'air, mais assez éclatant lorsqu'il est récemment coupé. Il est très-mou. On sait qu'on peut ployer facilement des lames de plomb d'une grande épaisseur, et que ce métal est facilement rayé, même par l'ongle : frotté sur le papier, il laisse des traces d'un gris métallique.

La densité du plomb pur est 11,445 ; celle du plomb du commerce est 11,352 seulement. La densité de ce métal, au lieu d'augmenter, semble diminuer légèrement par l'écrouissage ; toutefois, lorsqu'on le comprime fortement dans une bague, sa densité devient un peu plus considérable.

Le plomb occupe le sixième rang parmi les métaux pour la

malléabilité, et le huitième seulement pour la ductilité. On peut le réduire en feuilles minces; on obtient des fils de plomb très-déliés qui sont très flexibles, mais qui ont peu de ténacité ; un fil de plomb de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 9 kilogrammes.

Le plomb entre en fusion à 334° ; sous l'influence d'une température plus élevée, il se volatilise sensiblement, et répand des fumées très-visibles. Il possède la propriété de dissoudre une certaine quantité d'oxyde de plomb, ce qui lui donne de la dureté.

Cette solubilité de l'oxyde de plomb dans le métal peut expliquer les modifications qu'éprouve le plomb dans quelques-unes de ses propriétés physiques, lorsqu'il a été longtemps tenu en fusion au contact de l'air. Pour rendre au plomb sa mollesse, il faut l'agiter, pendant qu'il est fondu, avec un peu de charbon qui réduit l'oxyde de plomb.

Le plomb refroidi lentement cristallise en pyramides à quatre faces, ou en octaèdres réguliers.

Le plomb exposé à l'air humide se recouvre d'une couche grise de sous-oxyde qui préserve le reste du métal de l'oxydation.

Le plomb abandonné dans de l'eau distillée, au contact de l'air, s'oxyde rapidement, et donne naissance à du carbonate de plomb hydraté qui est blanc et cristallisé : la présence d'un sel étranger, et surtout du sulfate de chaux, empêche cette oxydation : aussi le plomb ne s'oxyde-t-il que superficiellement dans l'eau ordinaire qui contient toujours des sels en dissolution.

L'acide sulfurique étendu et l'acide chlorhydrique n'attaquent le plomb que très-difficilement ; l'acide sulfurique concentré le dissout à chaud, et forme de l'acide sulfureux et du sulfate de plomb ; le meilleur dissolvant du plomb est l'acide azotique.

Usages. — Le plomb entre dans la composition des caractères d'imprimerie, dans la soudure des plombiers, le plomb de chasse et les balles de fusil. Réduit en feuilles minces, il est employé pour la couverture des toits, pour former les parois des chambres de plomb. On en fait également des tuyaux de conduite pour l'eau ordinaire, et pour le gaz de l'éclairage. Les jardiniers emploient des fils de plomb pour fixer les branches à leurs supports.

Le plomb se combine avec l'oxygène en trois proportions, et produit les oxydes suivants :

Sous-oxyde de plomb............................	Pb^2O ;
Protoxyde de plomb............................	PbO ;
Oxyde puce de plomb ou acide plombique........	PbO^2.

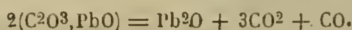
Le protoxyde de plomb et l'acide plombique peuvent se combiner entre eux et donner naissance à un oxyde salin $2PbO,PbO^2$ connu sous le nom de *minium*.

(*) SOUS-OXYDE DE PLOMB. Pb^2O.

Équiv. = 2689 ou 215,12.

Cet oxyde a été découvert par Dulong, qui l'a obtenu en chauffant modérément l'oxalate de plomb ; son existence a été mise hors de doute par les expériences de MM. Boussingault et Pelouze.

Le sous-oxyde de plomb est le corps d'un gris noir qui se produit à la surface du plomb exposé à l'air humide. On l'obtient à l'état de pureté en chauffant l'oxalate de plomb à 300°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. L'oxalate de plomb, qui a pour formule C^2O^3,PbO, se décompose de cette manière :



$$2(C^2O^3,PbO) = Pb^2O + 3CO^2 + CO.$$

On démontre que le sous-oxyde de plomb ne peut être considéré comme un mélange de plomb et de protoxyde de plomb, en le broyant avec du mercure qui ne forme pas d'amalgame, et en le traitant par une dissolution de sucre qui ne dissout pas de traces de protoxyde de plomb.

Les acides ou les alcalis étendus le décomposent en plomb métallique et en protoxyde de plomb qui entre en dissolution. Vers 400°, il se dédouble de la même manière, en plomb et en protoxyde.

Chauffé au contact de l'air, il brûle comme de l'amadou, et se transforme en protoxyde de plomb.

PROTOXYDE DE PLOMB. PbO.

Équiv = 1394,50 ou 111,56.

L'oxyde de plomb qui a été préparé par voie sèche, et qui n'a pas éprouvé de fusion, porte le nom de *massicot* ; lorsqu'il a été fondu, on le nomme *litharge*.

Propriétés. — Le protoxyde de plomb est solide ; sa couleur varie du jaune citron au jaune rouge ; il entre en fusion un peu au-dessous du rouge, et cristallise par le refroidissement en lames micacées.

Lorsqu'on fait fondre de la litharge dans un creuset de terre, elle agit sur la silice du creuset, et forme un silicate de plomb fusible ; aussi le creuset est il rapidement percé.

Le protoxyde de plomb est sensiblement soluble dans l'eau pure, à laquelle il communique une réaction alcaline : cette dissolution contient environ 1/7000 d'oxyde de plomb. Cet oxyde ne se dissout pas dans une eau qui renferme un sel en dissolution.

L'oxyde de plomb se combine avec tous les acides, et peut même attirer l'acide carbonique de l'air ; on le considère comme

une base énergique qui, par ses propriétés chimiques, se rapproche beaucoup des terres alcalines.

Le protoxyde de plomb est facilement réduit par le charbon et par l'hydrogène. Chauffé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène, et se transforme vers 300° en plombate de protoxyde de plomb, ou minium.

La litharge fondue au contact de l'air dissout une quantité d'oxygène qui peut aller jusqu'à 50 centimètres cubes par kilogramme; ce gaz se dégage quand la litharge se refroidit; l'oxyde de plomb partage cette propriété curieuse avec l'argent, qui peut aussi dissoudre de l'oxygène, quand il est en fusion.

Quand on fond la litharge rouge du commerce, et qu'on la refroidit brusquement, elle reste jaune; tandis que si on la refroidit brusquement, elle prend une couleur rouge (M. Leblanc).

La litharge est principalement employée dans la fabrication de la céruse.

L'oxyde de plomb joue le rôle d'acide avec les bases énergiques; il se combine par voie sèche et par voie humide avec les alcalis et les terres, et forme des sels que l'on nomme *plombites*.

Les plombites de potasse et de soude sont solubles dans l'eau. Le plombite de chaux peut cristalliser; on l'obtient en faisant bouillir de l'oxyde de plomb avec un lait de chaux. Ce dernier plombite est employé quelquefois pour teindre les cheveux en noir: dans ce cas, le plomb du plombite de chaux réagit sur le soufre contenu dans la substance organique qui constitue les cheveux, et forme du sulfure de plomb qui est noir.

Préparation. — Le protoxyde de plomb anhydre peut être obtenu dans des circonstances très-différentes.

On le prépare souvent en chauffant le plomb à l'air, ou en soumettant à la calcination le carbonate ou l'azotate de plomb; si la température est assez élevée, l'oxyde entre en fusion et cristallise par le refroidissement.

(*) On obtient un oxyde de plomb parfaitement blanc et cristallisé en dodécaèdres, en dissolvant de l'oxyde de plomb dans de la soude caustique, et en laissant évaporer lentement la dissolution (Houton-Labillardière).

Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate d'oxyde de plomb avec une quantité de potasse insuffisante pour le dissoudre, on le transforme en un oxyde de plomb anhydre et cristallin d'un jaune brun.

Cet oxyde, chauffé au rouge naissant, change de teinte, et se transforme en un oxyde d'un très-beau jaune-serin.

(*) On connaît aussi un protoxyde de plomb dont la couleur est d'un très-beau rose. Cet oxyde prend constamment naissance, lorsqu'on sature d'oxyde de plomb une dissolution chaude de soude caustique marquant 45°; l'oxyde se dépose par le refroidissement en cristaux roses et à peu près cubiques; ces cristaux, chauffés au rouge sombre, deviennent jaunes par le refroidissement, sans changer de forme cristalline (M. Calvert).

L'oxyde de plomb se combine avec l'eau et forme un hydrate blanc (2PbO,HO) que l'on obtient en précipitant un sel de plomb par la potasse ou la soude. Cet hydrate est facilement décomposé par la chaleur, et transformé en protoxyde anhydre ; il se dissout plus facilement dans les alcalis que le protoxyde anhydre.

ACIDE PLOMBIQUE. PbO^2. — PLOMBATES. PbO^2,MO.

Equiv. = 1494,50 ou 119,56.

Propriétés. — L'acide plombique, qu'on appelle aussi quelquefois *oxyde puce, peroxyde de plomb*, a été découvert par Proust ; il est brun, presque noir, insoluble dans l'eau, décomposable au-dessous du rouge obscur, et transformé d'abord en minium, puis en litharge ou protoxyde de plomb fondu. On doit le considérer comme un oxydant énergique ; mis en contact avec l'ammoniaque, il l'absorbe, et se réduit partiellement en produisant de l'eau et de l'azotate d'ammoniaque. Un grand nombre de matières organiques le décomposent en présence de l'eau, et subissent une combustion incomplète.

L'acide plombique mêlé avec le sixième de son poids de soufre forme une poudre qui s'enflamme par le frottement. Il absorbe le gaz acide sulfureux en produisant une élévation de température qui peut aller jusqu'à l'incandescence, et donne du sulfate de plomb : $PbO^2 + SO^2 = SO^3,PbO$. Cette propriété est souvent utilisée dans les analyses pour séparer l'acide sulfureux des autres gaz et même pour le doser. L'acide plombique, agité avec de l'eau chargée d'acide sulfureux, produit également du sulfate de plomb.

On a considéré pendant longtemps l'oxyde puce de plomb comme un oxyde indifférent, qui ne pouvait se combiner ni avec les acides ni avec les bases.

Mais on a démontré ensuite que l'oxyde puce de plomb forme avec différentes bases, et principalement avec la potasse ($KO,PbO^2,3HO$) des sels parfaitement définis et cristallisables et que cet oxyde se comporte par conséquent comme un véritable acide métallique (Frémy).

Préparation. — Pour préparer l'acide plombique, on réduit en poudre fine le minium qui est un plombate de protoxyde de plomb ; on le mêle, dans une capsule de porcelaine ou dans un matras de verre, avec de l'acide azotique en excès étendu de deux à trois fois son poids d'eau ; on porte le mélange à l'ébullition en l'agitant sans cesse. Le protoxyde de plomb contenu dans le minium forme avec l'acide azotique de l'azotate de plomb qui se dissout, tandis que l'acide plombique se sépare sous la forme d'une poudre brune insoluble ; on lave ce précipité jusqu'à ce qu'il ne cède plus rien à l'eau, et on le dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 100°. Ce procédé est

celui que l'on suit en général pour préparer l'acide plombique.

On peut aussi obtenir l'acide plombique en chauffant légèrement 4 parties de protoxyde de plomb avec 1 partie de chlorate de potasse; le résidu doit être lavé à l'eau bouillante.



MINIUM. $2PbO,PbO^2$.

L'acide plombique et le protoxyde de plomb se combinent en plusieurs proportions, et forment des composés d'un très-beau rouge, que l'on désigne sous le nom de *miniums*.

On prépare le minium hydraté en faisant réagir deux dissolutions alcalines de protoxyde de plomb et de plombate de potasse; il se forme un précipité jaune qu'une légère calcination transforme en minium, $2PbO,PbO^2$, d'une belle couleur rouge. Le minium est donc bien un plombate de protoxyde de plomb (Frémy).

Préparation. — Pour préparer le minium, on calcine le plomb dans un four à réverbère jusqu'à ce qu'il soit entièrement transformé en oxyde jaune; on évite de faire entrer l'oxyde en fusion.

Le produit de cette calcination est broyé contre deux meules, et soumis à l'action d'un courant d'eau qui entraîne l'oxyde de plomb dans des caisses où il se dépose par le repos : c'est ainsi que se prépare l'oxyde de plomb qui porte le nom de *massicot*.

Comme le plomb employé à la préparation du massicot n'est pas pur et que les métaux qu'il contient sont différemment oxydables, la pureté du massicot varie pendant le cours de l'opération : aussi a-t-on soin de fractionner les produits, et l'on obtient ainsi différentes espèces de miniums.

Le minium qui se produit en premier lieu contient tous les oxydes dont les métaux sont plus oxydables que le plomb. Les miniums intermédiaires contiennent peu de métaux étrangers et seulement des traces d'argent. Le cuivre et l'argent se trouvent en quantités très notables dans les derniers miniums; les fabricants de cristal donnent toujours la préférence aux miniums intermédiaires.

Le massicot destiné à la préparation du minium est introduit dans des caisses de tôle qui en contiennent environ 25 kilogrammes, et soumis, dans un four à réverbère, à une température qui ne doit pas dépasser 300°. Une chaleur plus forte décomposerait le minium. Un seul feu ne suffit pas pour transformer le massicot en minium : on le soumet à un deuxième et souvent à un troisième feu.

On doit employer pour la préparation du minium un plomb aussi pur que possible; il paraît démontré, cependant, que certaines espèces de plomb contenant du manganèse conviennent parfaitement à cette fabrication; aussi n'est-il pas rare de trouver dans le minium une certaine quantité de manganèse à l'état de permanganate de plomb.

On prépare un minium très-estimé qui porte le nom de *mine orange*, en calcinant à l'air le carbonate de plomb.

Usages. — Le minium est employé, à cause de sa belle couleur, pour colorer les papiers de tenture, la cire à cacheter, etc. ; il sert surtout à la fabrication du cristal. Pour cette dernière application, on lui donne la préférence sur la litharge, parce qu'il ne contient ni argent, ni oxyde de cuivre, qui colorent toujours le cristal, ni plomb métallique, qui, en réagissant sur des traces de carbonate de potasse existant dans le cristal, produirait des bulles d'oxyde de carbone qui resteraient dans la masse vitreuse et en rendraient l'affinage presque impossible. L'excès d'oxygène que perd le minium en formant des silicates de plomb, sert à brûler les matières organiques contenues dans la potasse.

Le minium du commerce est souvent mélangé avec des matières terreuses, de la brique pilée, du colcothar, etc. Pour reconnaître cette fraude, on fait bouillir pendant quelques instants le minium avec de l'eau sucrée à laquelle on a ajouté une petite quantité d'acide azotique ; le minium se dissout entièrement lorsqu'il est pur ; s'il est impur, les matières étrangères forment un résidu dont il est facile d'apprécier le poids (MM. Gélis et Fordos).

CARACTÈRES DES SELS DE PLOMB

Le protoxyde de plomb est le seul oxyde de ce métal qui s'unisse aux acides pour former des sels.

Les sels de plomb sont incolores lorsque l'acide qui entre dans leur composition n'est pas coloré ; leur saveur est sucrée et styptique. Les sels neutres de plomb rougissent le papier de tournesol.

Les sels de plomb sont vénéneux à faible dose. Le contact prolongé de ces sels avec les organes produit des douleurs d'entrailles, accompagnées de paralysie, que l'on connaît sous le nom de *coliques de plomb*. Les peintres, les ouvriers qui travaillent à la fabrication de la céruse et du minium, ceux qui manient le plomb sous une forme quelconque, sont sujets à cette maladie.

Il ne paraît pas que les secours de la médecine soient toujours efficaces pour guérir la colique de plomb : toutefois on a recommandé l'emploi des limonades à l'acide sulfurique ou l'usage des sulfates solubles, de l'iodure de potassium et des sulfates alcalins. Ces différents corps tendent à précipiter le sel de plomb et à paralyser son action sur l'économie animale.

Les sels de plomb forment avec les réactifs les précipités suivants :

Potasse et soude. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde de plomb soluble dans un excès de réactif, surtout sous l'influence de la chaleur.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif : ce précipité est ordinairement un sel basique, qui souvent ne se forme qu'avec lenteur.

Carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc de carbonate de plomb, insoluble dans un excès de réactif.

(*) *Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc.

(*) *Cyanoferride de potassium.* — Pas de précipité.

(*) *Tannin.* — Précipité d'un jaune sale.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Lorsque les sels de plomb sont dissous dans une grande quantité d'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré y produit un précipité rouge formé de sulfure et de chlorure de plomb.

Acide sulfurique et sulfates solubles. — Précipité blanc de sulfate de plomb, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, dans le tartrate d'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique; très-peu soluble dans les acides sulfurique et azotique étendus; noircissant par l'acide sulfhydrique. Ce dernier caractère permet de le distinguer immédiatement du sulfate de baryte.

Acide chlorhydrique. — Précipité blanc de chlorure de plomb ne se formant que dans les dissolutions concentrées et se dissolvant dans une grande quantité d'eau; le chlorure de plomb est soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et se dépose en écailles satinées par le refroidissement.

(*) *Iodure de potassium.* — Précipité jaune d'iodure de plomb, se dissolvant dans un grand excès de réactif.

(*) *Chromate de potasse.* — Précipité jaune de chromate de plomb neutre, devenant rougeâtre sous l'influence d'un excès d'ammoniaque ou de potasse, en se transformant en chromate basique.

La présence des matières organiques n'empêche pas les sels de plomb d'être précipités par les sulfates ou l'acide sulfhydrique.

Le fer, le zinc, l'étain, précipitent le plomb de ses dissolutions sous forme de lamelles brillantes. Si l'on plonge dans un flacon qui contient une dissolution étendue d'acétate neutre de plomb un morceau de zinc qui supporte plusieurs fils de laiton ou de cuivre roulés en spirale, on voit bientôt les fils métalliques se recouvrir de végétations cristallines de plomb : cette cristallisation est appelée depuis longtemps *arbre de Saturne*. Pour obtenir un bel arbre de Saturne, on doit ajouter dans la liqueur une certaine quantité d'acide acétique, afin d'empêcher la précipitation d'un sous-sel insoluble, ou celle du carbonate de plomb qui se produirait par l'action de l'acide carbonique de l'air sur le sel devenu basique.

(*) CHLORURE DE PLOMB. PbCl.

Équiv. = 1738,25 ou 139,06.

Le chlorure de plomb est blanc, à peine soluble dans l'eau : il exige environ 33 fois son poids d'eau bouillante pour se dis-

soudre; il est encore moins soluble dans l'eau froide : 1 partie de chlorure de plomb se dissout dans 135 parties d'eau froide.

Ce corps cristallise en prismes aciculaires hexaédriques ou en écailles micacées. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant; il est insoluble dans l'alcool.

Le chlorure de plomb entre facilement en fusion au-dessous du rouge, et se prend par le refroidissement en une masse grise, transparente, flexible, pouvant se couper au couteau, à laquelle les anciens chimistes ont donné le nom de *plomb corné*. Il se volatilise à la chaleur rouge, et répand des vapeurs blanches abondantes.

Les alcalis et les carbonates alcalins le font d'abord passer à l'état d'oxychlorure, et le décomposent ensuite complétement.

Préparation. — On peut obtenir le chlorure de plomb en dissolvant le plomb ou mieux l'oxyde de plomb dans l'acide chlorhydrique bouillant; il se forme aussi directement par l'action du chlore sur le plomb chauffé au rouge.

Le chlorure de plomb peut être préparé par double décomposition, en versant du sel marin dans une dissolution concentrée d'un sel de plomb.

On obtient le chlorure de plomb cristallisé en le faisant dissoudre à chaud dans l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, et en laissant refroidir la liqueur lentement.

(*) OXYCHLORURES DE PLOMB.

Le plus important de ces composés a pour formule $PbCl,7PbO$; il est connu sous les noms de *jaune minéral*, *jaune de Paris*, *jaune de Vérone*, *jaune de Turner*, *jaune de Cassel*.

Ce composé possède une belle couleur d'un jaune d'or. Il est très-fusible et passe au travers des creusets quand il est fondu. Il peut cristalliser par le refroidissement en octaèdres volumineux.

On l'obtient par les méthodes suivantes :

1° En fondant 1 partie de chlorure de plomb avec 6 ou 8 parties de litharge ou de massicot;

2° En chauffant un mélange de 10 parties de litharge et de 7 parties de sel ammoniac;

3° En décomposant le sel marin par la litharge en présence de l'eau; la litharge délayée en consistance de bouillie avec le quart de son poids de sel marin se transforme en un hydrate d'oxychlorure de plomb qui est blanc, et devient d'un très-beau jaune par la calcination.

Le chlorure et l'oxyde de plomb paraissent s'unir en toutes proportions par la voie sèche.

(*) SULFURE DE PLOMB. PbS.

Equiv. = 1494,50 ou 119,56.

Propriétés. — Le sulfure de plomb, appelé ordinairement *galène*, est le minerai de plomb le plus commun et presque le seul que l'on exploite pour en retirer le métal.

La galène est d'un gris bleuâtre métallique, très-éclatant; elle est fragile. Ses faces cristallines dérivent du cube. Sa densité est 7,585 ; elle est moins fusible que le plomb ; on ne peut la maintenir en fusion dans les creusets, parce qu'elle les traverse. La galène se décompose en partie par la chaleur ; une portion se volatilise, et il reste du sous-sulfure de plomb ; elle se volatilise plus facilement dans un courant de gaz.

L'hydrogène lui enlève son soufre sous l'influence de la chaleur; la vapeur d'eau la décompose en formant de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, et laisse du plomb métallique.

Le grillage transforme la galène en un mélange d'oxyde et de sulfate de plomb; il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide azotique attaque facilement la galène et la change en sulfate de plomb. Les autres acides n'exercent pas d'action sensible sur elle ; l'acide chlorhydrique la transforme cependant à la longue en chlorure de plomb. L'acide sulfurique concentré et bouillant produit avec la galène du sulfate de plomb et de l'acide sulfureux.

Plusieurs métaux, tels que le fer, le cuivre, le zinc, l'étain, décomposent la galène sous l'influence de la chaleur ; le fer en sépare le plomb à l'état de pureté.

Le plomb chauffé avec la galène forme des sous-sulfures, qui constituent en grande partie les *mattes* plombeuses des usines. Ces sous-sulfures peuvent être représentés par les formules Pb^4S et Pb^2S.

Les alcalis ou les terres alcalines décomposent par voie sèche le sulfure de plomb, en éliminent du plomb pur, et forment une scorie grise qui contient du sulfate de plomb et un composé de sulfure de plomb et de sulfure alcalin.

Le nitre, fondu en proportion convenable avec le sulfure de plomb, le décompose et donne du plomb métallique qui provient de la réaction du sulfate de plomb qui se forme d'abord sur le sulfure non décomposé.

Plusieurs oxydes réagissent sur la galène par la voie sèche, et en séparent du plomb; ces oxydes se trouvent ramenés à l'état métallique ou bien au minimum d'oxydation : tels sont les oxydes de fer, de manganèse, de cuivre.

La litharge décompose facilement le sulfure de plomb, sous l'influence de la chaleur, produit de l'acide sulfureux et du plomb métallique : $PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$.

En chauffant au rouge un mélange de galène et de sulfate de

plomb, on obtient aussi de l'acide sulfureux et du plomb métallique : $PbS + SO^3,PbO = 2Pb + 2SO^2$.

Ces deux dernières réactions servent de base à la métallurgie du plomb.

Préparation. — On obtient artificiellement le sulfure de plomb en faisant agir 1 partie de soufre sur 3 parties de plomb en grenaille ; ces deux corps se combinent avec une vive ignition. Le sulfure de plomb prend encore naissance lorsqu'on traite un sel de plomb par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble.

Usages. — Le sulfure de plomb est surtout employé pour l'extraction du plomb métallique. Les potiers de terre s'en servent sous le nom d'*alquifoux*, pour vernir leurs poteries.

Gisement. — La galène se trouve en filons, et quelquefois en amas, dans les terrains primitifs. Elle apparaît ordinairement sous ce mode de gisement dans les terrains intermédiaires ou dans les premières couches des dépôts secondaires.

On distingue surtout deux variétés de galène : le sulfure lamellaire à grandes et à petites facettes et le sulfure compacte.

La galène à petites facettes est toujours plus riche en argent que celle dont les cristaux sont volumineux.

(*) AZOTATE DE PLOMB. AzO^5,PbO.

Equiv. = 2069,50 ou 165,56.

On obtient l'azotate de plomb neutre en dissolvant dans l'acide azotique le plomb métallique, l'oxyde ou le carbonate de plomb.

Ce sel cristallise en octaèdres réguliers, qui sont tantôt opaques, tantôt transparents, et toujours anhydres ; il est insoluble dans l'alcool, et se dissout dans 7 parties d'eau froide ; il est plus soluble dans l'eau bouillante. Ses cristaux décrépitent quand on les jette sur des charbons rouges et en activent la combustion.

L'azotate de plomb est décomposé par la chaleur, dégage de l'oxygène et de l'acide hypo-azotique, et laisse un résidu d'oxyde de plomb. L'azotate de plomb sert, dans les laboratoires, à préparer l'acide hypo-azotique.

Il existe deux sous-azotates de plomb basiques bien définis : l'un est bibasique : $AzO^5,2PbO,HO$, et l'autre est quadribasique : $AzO^5,4PbO,3HO$. Le premier s'obtient facilement en faisant bouillir l'azotate neutre de plomb avec de l'oxyde ou du carbonate de plomb et en abandonnant la liqueur au refroidissement ; il se dépose en cristaux incolores et volumineux.

L'azotate quadribasique s'obtient sous forme d'un précipité blanc lorsqu'on traite l'azotate neutre ou le sel bibasique par un excès d'ammoniaque. Mis en contact avec un grand excès d'ammoniaque, ce sel se transforme en hydrate de protoxyde de plomb (Gerhardt).

(*) SULFATE DE PLOMB. SO^3,PbO.

Equiv. = 1894,50 ou 151,56.

Propriétés. — Le sulfate de plomb est blanc, pulvérulent, insipide, toujours anhydre, insoluble dans l'eau, mais assez soluble dans les acides pour que l'on tienne compte de cette solubilité, lorsqu'on dose le plomb dans les analyses à l'état de sulfate. L'acide chlorhydrique le décompose et donne naissance à de l'acide sulfurique libre et à du chlorure de plomb.

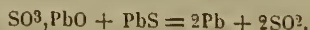
L'acide sulfurique dissout le sulfate de plomb en quantité d'autant plus grande qu'il est plus concentré.

Le sulfate de plomb n'est pas décomposable par la chaleur; c'est le seul sulfate métallique proprement dit qui présente cette propriété.

Le sulfate de plomb est décomposé par tous les sels ammoniacaux; il se forme du sulfate d'ammoniaque, tandis que l'acide du sel ammoniacal s'unit à l'oxyde de plomb. C'est à cette double décomposition qu'il faut attribuer la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate, le chlorhydrate, le tartrate, le citrate d'ammoniaque, etc. (M. Laurence Smith).

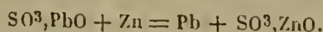
Le charbon, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, réduisent le sulfate de plomb à une température peu élevée, et forment, suivant les proportions employées, du sous-sulfure de plomb, ou du plomb métallique.

Le sulfate de plomb est transformé en plomb métallique et en acide sulfureux par le sulfure de plomb :



$$SO^3,PbO + PbS = 2Pb + 2SO^2.$$

Le fer et le zinc chauffés avec le sulfate de plomb, en présence de l'eau pure, ou mieux de l'eau acidulée, réduisent complétement le sulfate de plomb :



$$SO^3,PbO + Zn = Pb + SO^3,ZnO.$$

Le plomb ainsi préparé ne retient pas d'argent, et peut servir pour la coupellation.

Le sulfate de plomb, chauffé avec une dissolution de carbonate de soude, se change rapidement en carbonate de plomb (céruse) et en sulfate de soude. La même réaction se fait par voie sèche.

Le sulfate de plomb se décompose, en présence de l'eau, par

le contact prolongé de certaines matières organiques, comme le bois, et passe à l'état de sulfure de plomb.

Le sulfate de plomb existe dans la nature : on le trouve cristallisé en octaèdres.

Il se produit quelquefois dans les chambres de plomb qui servent à la fabrication de l'acide sulfurique, des cristaux de sulfate de plomb semblables aux cristaux de sulfate de plomb natif (M. Kuhlmann).

On prépare le sulfate de plomb par double décomposition en traitant un sel de plomb par l'acide sulfurique ou un sulfate soluble. On en produit de grandes quantités dans les fabriques de toiles peintes, où l'on prépare de l'acétate d'alumine en décomposant l'alun ou le sulfate d'alumine par l'acétate de plomb.

Le sulfate de plomb des fabriques de toiles peintes pourrait être employé à la fabrication du cristal ; en le chauffant avec du sable et une petite quantité de charbon, on produit une fritte qui peut entrer facilement dans la composition du cristal.

Le plomb s'altère rapidement quand il est en contact avec le plâtre ; il se forme alors du sulfate de plomb : aussi doit-on éviter le contact du plâtre avec le plomb dans les diverses applications de ce métal.

CARBONATE DE PLOMB. CO^2,PbO.

Équiv. = 1669,50 ou 133,56.

Le carbonate de plomb est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, sensiblement soluble dans l'acide carbonique ; il est décomposé par la chaleur, dégage de l'acide carbonique et laisse un résidu de protoxyde de plomb. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air à une température insuffisante pour fondre le protoxyde de plomb, on le transforme en une espèce de minium appelée *mine orange*, d'une couleur très-vive et plus claire que celle du minium ordinaire.

Le carbonate de plomb est employé en peinture, et porte les noms de *blanc de plomb*, de *céruse* et de *blanc d'argent* ; il forme la base de presque toutes les peintures à l'huile. On le mélange dans ce cas avec des huiles siccatives, telles que l'huile de lin.

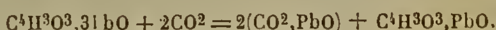
La céruse broyée avec une petite quantité d'huile constitue le *mastic des vitriers* ; mais, le plus souvent, les vitriers remplacent la céruse par la craie dans la composition de leur mastic. Un mélange à parties égales de céruse, de minium et d'huile de lin, forme un mastic qui acquiert à la longue la dureté de la pierre.

La céruse a l'inconvénient de tous les sels de plomb : elle noircit sous l'influence de l'acide sulfhydrique ; elle est d'un maniement dangereux ; les poussières de céruse, absorbées avec l'air, attaquent l'appareil digestif et occasionnent des accidents

graves, connus sous le nom de *coliques de plomb*. M. Melsens conseille, comme remède, l'emploi de l'iodure de potassium qui, rendant solubles les combinaisons du plomb, les entraîne dans les urines.

Préparation industrielle de la céruse. — On prépare la céruse par trois procédés qui diffèrent par le mode d'opérer, quoique des réactions semblables se produisent dans les trois cas.

1° *Procédé de Clichy*. — Cette méthode, due à Thénard, consiste à faire arriver un courant d'acide carbonique dans une dissolution de sous-acétate de plomb. La réaction est représentée par la formule suivante :



$$C^4H^3O^3,3PbO + 2CO^2 = 2(CO^2,PbO) + C^4H^3O^3,PbO.$$

L'acétate neutre de plomb qui reste dans la liqueur est mis en ébullition avec un excès de litharge, et transformé en acétate de plomb tribasique qui peut de nouveau servir à la préparation de la céruse.

2° *Procédé hollandais*. — On donne le nom de *procédé hollandais* à un mode de fabrication qui est surtout employé dans les environs de Lille et de Valenciennes et qui nous vient de la Hollande.

Pour produire la céruse par ce procédé, on introduit, dans des pots de grès vernis à l'intérieur, une petite quantité de vinaigre de basse qualité (vinaigre de bière, etc.).

Les pots portent dans leur intérieur un rebord sur lequel vient reposer une feuille mince de plomb roulée en spirale. On les range les uns à côté des autres dans de grandes cases de bois, et on les recouvre de disques de plomb. Ces pots sont placés sur une couche épaisse de fumier de cheval, et l'on dispose ainsi alternativement sur une hauteur de 5 à 6 mètres des lits de fumier et des rangées de pots.

Bientôt le fumier entre en fermentation : la température s'élève graduellement et peut atteindre jusqu'à 100° ; il se dégage des quantités considérables d'acide carbonique. Des courants d'air sont ménagés avec soin dans les angles des cases, et les lames de plomb se trouvent bientôt exposées à l'action de l'air et de l'acide carbonique, sous l'influence des vapeurs des vinaigres qui se dégagent des pots en raison de l'élévation de température de la masse.

Le métal absorbe l'oxygène de l'air et l'acide carbonique du fumier, sous l'influence de l'acide acétique ; et au bout de quelques semaines, les feuilles de plomb sont presque complétement transformées en céruse.

On détache facilement les écailles de céruse, par le choc, ou en ployant plusieurs fois les lames de plomb sur elles-mêmes. On broie la céruse soit à sec, soit avec de l'eau ; on en fait une pâte molle, homogène, qu'on dessèche d'abord en l'introduisant dans de petits pots de terre très-poreuse et en la portant ensuite dans une étuve.

3° *Procédé anglais*.— On fait arriver un courant d'acide car-

bonique sur de la litharge humectée avec une dissolution très-faible d'acétate neutre de plomb. Cette litharge est placée dans des auges de schiste ; elle est mise continuellement en mouvement par des râteaux, et reçoit un courant d'acide carbonique produit par la combustion du coke. Sous l'influence de cette faible proportion d'acétate de plomb, la litharge absorbe avec rapidité l'acide carbonique, et se trouve en quelques heures entièrement transformée en céruse.

La théorie de la fabrication de la céruse est très-simple ; et l'on peut dire que tous les procédés de fabrication reviennent à décomposer par l'acide carbonique un sous-acétate de plomb.

Dans le procédé de Thenard, on précipite directement par l'acide carbonique l'acétate de plomb tribasique, qui passe à l'état de sel neutre, et peut, après avoir redissous une nouvelle quantité d'oxyde, le céder de nouveau, et un nombre de fois en quelque sorte illimité, à l'acide carbonique.

. Dans le procédé hollandais, l'oxygène de l'oxyde de plomb contenu dans la céruse est fourni par l'air, et l'acide carbonique provient du fumier. Pour le prouver, il suffit de supprimer les courants d'air dans les cases ; il ne se forme plus alors de traces de céruse ; lorsque ces courants sont mal ménagés, la transformation du plomb en carbonate n'est que partielle. On a reconnu également qu'il ne se produit pas de céruse lorsqu'on enlève le fumier : c'est donc cette matière qui fournit l'acide carbonique.

On démontre aussi que dans le procédé hollandais il se forme à la surface des lames de plomb du sous-acétate de plomb : si l'on cherche, en effet, à remplacer l'acide acétique par un autre acide organique qui ne produise pas un sel basique avec l'oxyde de plomb, il ne se fait pas de céruse : ainsi l'acide formique en présence du plomb, de l'air et de l'acide carbonique, ne produit pas de carbonate de plomb (Pelouze). Il faut donc admettre que, dans le procédé hollandais, il se produit un sous-acétate de plomb qui cède, comme dans le procédé de Thenard, une partie de sa base à l'acide carbonique, reprend ensuite une nouvelle quantité d'oxyde, qu'il cède de nouveau à l'acide carbonique, et que le même phénomène se reproduit jusqu'à ce que tout le plomb soit attaqué. A la fin de l'opération, l'acide acétique se trouve, dans la céruse, à l'état d'acétate neutre ; aussi a-t-on signalé une petite quantité de ce sel dans la céruse hollandaise non lavée.

La céruse ne consiste pas ordinairement en carbonate de plomb pur, elle contient presque toujours de l'oxyde de plomb hydraté.

La céruse préparée par le procédé hollandais a pour formule : $(CO^2,PbO)^2,PbO,HO$ (M. Link).

D'autres céruses ont donné à l'analyse des résultats correspondant à la formule $(CO^2,PbO)^3,PbO,HO$ (M. Mulder).

Les céruses du commerce sont quelquefois mêlées avec du sulfate de baryte, du sulfate de plomb, de la craie ou du plâtre.

On reconnait la présence des deux premiers sels et du plâtre

en traitant la céruse par l'acide azotique étendu, qui dissout le carbonate de plomb et laisse les sulfates sous la forme d'une poudre insoluble.

Pour constater la présence du carbonate de chaux, on dissout la céruse dans un acide, et l'on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb ; la dissolution filtrée forme, avec l'oxalate d'ammoniaque, un précipité blanc d'oxalate de chaux.

La céruse pure doit se dissoudre entièrement dans l'acide acétique.

Le *blanc de Venise*, le *blanc de Hambourg*, le *blanc de Hollande* sont des mélanges en proportions variables de céruse et de sulfate de baryte.

État naturel. — Le carbonate de plomb natif accompagne fréquemment la galène. Ce sel est blanc, transparent, son éclat est diamantaire, son reflet nacré ; il possède la double réfraction. Il cristallise en prismes à quatre pans. Quelquefois le carbonate de plomb natif est noir à sa surface ; cette couleur est due, tantôt à une matière bitumineuse, tantôt à du deutoxyde de cuivre, et le plus souvent à de la galène.

(*) CHROMATE DE PLOMB. CrO^3,PbO (JAUNE DE CHROME).

Équiv. = 2022,62 ou 101,81.

Ce sel est d'un beau jaune ; il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans les acides et facilement réduit par le charbon et les matières organiques.

La chaleur ne transforme pas, comme quelques chimistes l'avaient indiqué, le chromate de plomb en un mélange de sesquioxyde de chrome et d'oxyde de plomb ; il paraît se former dans cette calcination un chromate basique de sesqui-oxyde de chrome et de protoxyde de plomb (M. Marchand).

On prépare le chromate neutre de plomb par double décomposition, en précipitant du chromate neutre de potasse par de l'acétate neutre de plomb. La nuance du précipité varie avec l'état de neutralité des sels employés, et même avec la température à laquelle se fait la précipitation. Dans la préparation du chromate de plomb, il faut opérer avec des liqueurs étendues, pour éviter la production d'un composé soyeux, qui est probablement un sel double.

Le chromate de potasse donne dans les sels de plomb basiques des précipités qui sont d'autant plus rouges qu'ils contiennent une plus forte proportion d'oxyde de plomb.

Le chromate de plomb est employé en grande quantité dans la peinture à l'huile, comme couleur jaune, et dans la fabrication des toiles peintes. On s'en sert dans les laboratoires pour l'analyse de certaines matières organiques sulfurées ; le chro-

mate de plomb abandonne de l'oxygène à ces matières; il se forme de l'eau, de l'acide carbonique et du sulfate de plomb.

Le chromate de plomb du commerce est souvent mélangé à une certaine quantité de sulfate de chaux, qui paraît rehausser son éclat.

La composition connue sous le nom de *jaune de Cologne* contient 25 de chromate de plomb, 15 de sulfate de plomb et 60 de sulfate de chaux.

La couleur connue sous le nom de *vermillon* de chrome est un chromate basique; on l'obtient en traitant le chromate de plomb par une dissolution de potasse caustique ou en faisant bouillir dans l'eau 15 parties de chromate jaune avec 2 parties de chaux.

État naturel. — Le chromate de plomb existe dans la nature; c'est en faisant l'analyse de ce minéral que Vauquelin a découvert le chrome.

Le chromate de plomb naturel (*plomb rouge*) vient en grande partie de la Sibérie. Ce corps est d'un beau rouge orangé; sa poussière est jaune; il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Sa densité est 6,63. Sa formule est : CrO^3,PbO.

ALLIAGES DE PLOMB.

Le plomb s'allie avec presque tous les métaux; nous ne parlerons que des alliages qui sont employés dans l'industrie.

Le plomb donne facilement avec le zinc un alliage doué d'une certaine ductilité (M. Gmelin).

Le plomb forme avec l'étain différents alliages, qui sont moins brillants que l'étain, mais plus durs et plus fusibles que ce dernier métal. L'alliage composé de parties égales d'étain et de plomb sert à faire les soudures; on lui a donné le nom de *soudure des plombiers*. Cet alliage est plus oxydable que chacun des métaux qui le constituent; aussi l'emploie-t-on pour faire la *potée d'étain* (stannate de plomb), qui entre dans la composition des couvertes des faïences.

La fusibilité des alliages de plomb et d'étain varie beaucoup avec la proportion d'étain qu'ils contiennent.

L'étain et ses alliages avec le plomb peuvent être ainsi classés quant à l'usage qu'on en fait pour la fabrication de différents objets :

1° L'étain pur, que l'on emploie pour la confection des menus ustensiles de cuisine;

2° L'alliage formé de 8 de plomb et de 92 d'étain, qui sert à fabriquer les fontaines, les plats, la vaisselle;

3° L'alliage contenant 20 de plomb et 80 d'étain, avec lequel on fabrique les cuillers, les flambeaux, les écritoires.

L'alliage de plomb et d'antimoine, qui est formé de 4 parties de plomb pour 1 partie d'antimoine, sert à la confection des

caractères d'imprimerie. Il s'oxyde facilement quand on le chauffe au contact de l'air.

Les propriétés physiques de cet alliage sont d'une haute importance pour l'usage auquel on le destine. Il doit être très-fusible, pour qu'il puisse prendre avec précision la forme du moule ; s'il est trop mou, il se déforme par l'action de la presse ; lorsqu'il est trop dur, il coupe le papier.

(*) EXTRACTION DU PLOMB.

Le plomb est un métal dont l'extraction remonte à la plus haute antiquité.

Le minerai d'où on le retire est en général le sulfure de plomb. La galène est souvent mêlée ou combinée à des minerais d'argent ; dans ce cas, pendant la réduction du minerai, tout l'argent passe dans le plomb, et on le sépare ensuite par des procédés qui seront décrits plus loin.

Les gangues ou les minerais qui sont le plus souvent mêlés à la galène, sont le quartz, le sulfate de baryte, le spath fluor, la pyrite pure ou arsenicale, et la blende.

Nous nous contenterons de donner ici les principes théoriques sur lesquels repose la métallurgie du plomb.

1° Le sulfure de plomb, grillé au contact de l'air, se transforme en sulfate de plomb qui est presque indécomposable par la chaleur : $PbS + O^4 = SO^3,PbO$.

2° 3 équivalents de sulfate et 1 équivalent de sulfure de plomb produisent, sous l'influence de la chaleur, de l'oxyde de plomb et de l'acide sulfureux : $3(SO^3,PbO) + PbS = 4PbO + 4SO^2$.

3° Le sulfure de plomb est décomposé, sous l'influence de la chaleur, par le sulfate de plomb, et donne de l'acide sulfureux et du plomb métallique : $SO^3,PbO + PbS = 2Pb + 2SO^2$.

4° L'oxyde de plomb est réduit par le sulfure de plomb : $PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$.

5° Le sulfure de plomb en excès, chauffé avec du sulfate de plomb, forme un sous-sulfure de plomb qui, porté à une température modérée, se transforme en plomb métallique et en protosulfure de plomb.

6° Le sulfure de plomb, décomposé par le fer à une température élevée, donne du sulfure de fer et du plomb métallique.

7° L'oxyde de plomb est réduit par le charbon et donne du plomb métallique.

On voit que l'on peut retirer le plomb de la galène : 1° par la méthode de *réaction*, en la grillant et en faisant réagir le sulfate et l'oxyde de plomb sur le sulfure; 2° par la méthode de *réduction*, en réduisant par le charbon l'oxyde de plomb provenant du grillage ; 3° en décomposant le sulfure de plomb par le fer. Les différentes méthodes de traitement des minerais de plomb peuvent être ramenées à trois procédés qui sont précisément fondés sur ces trois réactions.

Traitement de la galène par grillage et réduction de l'oxyde par le charbon au fourneau à manche. — On réduit souvent la galène dans des fourneaux à manche; mais alors le minerai doit avoir été préalablement grillé aussi complètement que possible; le fourneau à manche produisant une température plus élevée que le four à réverbère, permet de traiter des minerais qui sont moins riches en plomb ; comme la fusion est plus rapide, le minerai grillé que l'on destine au fourneau à manche doit renfermer peu de sulfate de plomb (*fig.* 122).

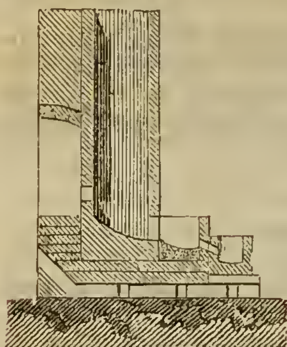
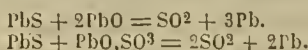


Fig. 122.

Dans cette opération, la galène est d'abord transformée par un grillage incomplet en sulfate et en oxyde de plomb ; puis le sulfure non oxydé réagit sur le sulfate et sur l'oxyde pour donner du plomb.



$$PbS + 2PbO = SO^2 + 3Pb.$$
$$PbS + PbO,SO^3 = 2SO^2 + 2Pb.$$

C'est aussi toujours dans des fourneaux à manche que l'on repasse les crasses provenant du traitement des minerais de plomb au four à réverbère.

Traitement de la galène par le fer. — Ce procédé consiste à réduire la galène par le fer dans des fourneaux à manche, des demi-hauts fourneaux, ou même de véritables hauts fourneaux chauffés au coke ($PbS + Fe = Pb + FeS$).

Les minerais sont fondus avec un mélange formé de 12 à 14 pour 100 de fer en grenaille, 12 de scories de forge et 36 de scories pures provenant d'une fonte précédente.

Traitement mixte de la galène. — La réduction de la galène par le fer est presque toujours appliquée à des minerais qui contiennent des sulfures d'argent, de cuivre et de zinc.

Cette circonstance complique beaucoup l'opération ; on est obligé d'avoir recours à un procédé mixte, qui consiste à employer moins de fer qu'il n'en faudrait pour révivifier tout le plomb ; on retire seulement une partie du plomb contenu dans la galène, et l'on obtient des mélanges de différents sulfures qui portent le nom de *mattes*.

Ces mattes sont ensuite soumises à des grillages successifs, et donnent naissance à de l'oxyde et à du sulfate de plomb, qui, en réagissant sur le sulfure de plomb, produisent une nouvelle quantité de plomb ; on finit ainsi par enlever presque tout le plomb du minerai et par concentrer le cuivre dans les mattes : celles-ci sont traitées à part pour cuivre noir.

On obtient ainsi un plomb argentifère qui porte le nom de

plomb d'œuvre, et que l'on traite par des procédés qui seront décrits en parlant de la métallurgie de l'argent.

Lorsque les minerais sont riches en argent, on les réduit en général par le charbon, après un grillage complet ; on obtient, il est vrai, moins de plomb que par l'addition du fer, mais il ne se forme pas de mattes qui sont toujours assez riches en argent, et dont une portion notable reste disséminée dans les scories.

(*) BISMUTH. Bi.

Équiv. = 1330 ou 106,4.

Le bismuth est d'un blanc gris un peu rougeâtre : il est cassant et facile à réduire en poudre. Sa structure est lamelleuse ; il cristallise avec une grande facilité, et forme des trémies pyramidales qui dérivent du cube. Ses cristaux sont ordinairement recouverts à leur surface d'une couche très-mince d'oxyde, qui présente de belles teintes rouges, bleues et vertes.

Pour faire cristalliser le bismuth, on le fond d'abord à une douce chaleur ; on le laisse refroidir, et lorsque la masse se recouvre d'une pellicule de métal solidifié, on décante la partie intérieure qui est encore liquide ; on trouve au fond du vase où la fusion a été opérée des cristaux de bismuth. La cristallisation n'est belle et régulière que lorsque le bismuth est pur, et que surtout il ne contient pas d'arsenic.

La densité du bismuth est 9,8. Il entre en fusion à la température de 247°. Ce métal présente la propriété de se dilater beaucoup, au moment de sa solidification. Il est sensiblement volatil ; quand on le chauffe au rouge vif, il répand d'abondantes vapeurs : on peut même le distiller en vases clos, mais il faut le soumettre alors à une chaleur extrêmement élevée.

Le bismuth est le type des substances diamagnétiques, comme le fer est le type des substances magnétiques.

Le bismuth ne s'oxyde pas dans l'air sec, à la température ordinaire, mais il se ternit à l'air humide. Chauffé au contact de l'air, il se transforme rapidement en oxyde. Le bismuth, conservé dans l'eau au contact de l'air, se recouvre d'une couche irisée ; et, si l'acide carbonique intervient, il se forme des paillettes blanches de sous-carbonate de bismuth.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus n'agissent sur le bismuth que très-lentement ; l'acide sulfurique le dissout à chaud en dégageant de l'acide sulfureux.

L'acide azotique et l'eau régale l'attaquent avec vivacité. Le dissolvant ordinaire du bismuth est l'acide azotique ; chauffé avec un mélange de nitre et de chlorate de potasse, le bismuth s'oxyde et détone violemment.

OXYDES DE BISMUTH.

Le bismuth forme avec l'oxygène les composés suivants :

Sous-oxyde de bismuth..............	BiO ;
Protoxyde de bismuth...............	Bi^2O^3 ;
Acide bismuthique..................	Bi^2O^5 ;
Bismuthate d'oxyde de bismuth.......	Bi^2O^5,Bi^2O^3.

PROTOXYDE DE BISMUTH. Bi^2O^3.

Équiv. = 2960 ou 236,8.

On obtient cet oxyde à l'état d'hydrate Bi^2O^3,HO en précipitant un sel de bismuth par la potasse ou l'ammoniaque en léger excès.

Cet hydrate est blanc, insoluble dans l'eau et dans les alcalis en excès ; il se déshydrate par l'ébullition, surtout en présence d'une liqueur alcaline ; dans ce cas l'oxyde de bismuth anhydre cristallise en petites aiguilles brillantes.

On peut encore produire de l'oxyde de bismuth anhydre, soit en chauffant à l'air le métal, soit en calcinant l'oxyde hydraté ou l'azotate de bismuth.

L'oxyde de bismuth anhydre est jaune ; il n'a ni odeur ni saveur, il est fixe, il entre en fusion sous l'influence d'une chaleur rouge, et traverse les creusets comme la litharge ; sa densité est de 8,2 ; il est facilement décomposé par le charbon, l'hydrogène, le soufre, le chlore.

ACIDE BISMUTHIQUE. Bi^2O^5.

Équiv. = 3160 ou 252,8.

Cet acide, encore peu connu, se forme en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de potasse très-concentrée tenant en suspension de l'oxyde de bismuth (M. Arppe).

On a obtenu l'acide bismuthique en combinaison avec la potasse, en chauffant l'oxyde de bismuth avec un mélange de chlorate de potasse et de potasse.

On avait signalé depuis longtemps la production du bismuthate de potasse en calcinant à l'air un mélange de protoxyde de bismuth et de potasse (M. Jacquelain).

Les combinaisons de l'acide bismuthique avec les bases exigent de nouvelles recherches.

L'acide bismuthique paraît se combiner en plusieurs proportions avec le protoxyde de bismuth. On peut obtenir un composé représenté par la formule Bi^2O^3,Bi^2O^5, en faisant chauffer au contact de l'air, pendant quelque temps, un mélange d'oxyde de bismuth et de potasse. L'oxyde absorbe lentement

l'oxygène, devient brun, et se transforme en bismuthate de protoxyde de bismuth. (Frémy.)

CARACTÈRES DES SELS DE BISMUTH

Les sels de bismuth possèdent tous une réaction acide ; l'eau les décompose en sous-sels qui se précipitent, et en sels acides qui restent en dissolution. Un excès d'acide empêche cette décomposition.

Ils sont presque tous incolores. Ils forment avec les réactifs les précipités suivants.

Potasse. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde de bismuth, insoluble dans un excès de précipitant, et devenant jaune par l'ébullition.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonate de potasse et d'ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune sale, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Tannin. — Précipité jaune orangé.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir ou brun dans les liqueurs étendues : ce précipité se forme même dans les liqueurs acides. La couleur de ce sulfure suffit pour distinguer les sels de bismuth des sels d'antimoine.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Chromate de potasse. — Précipité jaune.

Le zinc précipite le bismuth de ses dissolutions sous la forme d'une masse spongieuse et noire. Le cuivre et l'étain précipitent également le bismuth à l'état métallique.

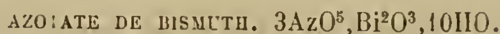
La présence des substances organiques n'empêche pas la précipitation des sels de bismuth par l'eau ou les réactifs.

CHLORURE DE BISMUTH. Bi^2Cl^3.

On prépare ce corps en chauffant le bismuth dans un courant de chlore sec, ou bien en dissolvant l'oxyde de bismuth dans l'acide chlorhydrique concentré.

Il est volatil, très-fusible et déliquescent ; l'eau le décompose en un sel acide soluble, et en oxychlorure insoluble qui se précipite. Cet oxychlorure a pour formule $Bi^2Cl^3 + 2(Bi^2O^3) + 3HO$, qu'on peut écrire plus simplement : $Bi^2O^2Cl + HO$. Cet oxychlorure est connu sous le nom de *blanc de perle*, et est employé comme blanc de fard. On s'en sert également dans la fabrication de la cire à cacheter. On peut encore obtenir le

chlorure de bismuth en distillant 1 partie de bismuth avec 2 parties de bichlorure de mercure.



AZOTATE DE BISMUTH. $3AzO^5,Bi^2O^3,10HO$.

L'acide azotique attaque le bismuth avec une grande vivacité; lorsqu'on verse quelques gouttes d'acide azotique sur du bismuth réduit en poudre, le métal s'échauffe souvent jusqu'au rouge. La dissolution concentrée laisse déposer par le refroidissement des prismes quadrilatères déliquescents d'azotate neutre de bismuth : $3AzO^5,Bi^2O^3,10HO$.

L'azotate de bismuth peut se dissoudre sans décomposition dans une liqueur acide; mais il est décomposé par l'eau; il se forme alors un sel acide qui reste en dissolution, et un sel basique qui se précipite. Ce sous-azotate de bismuth est pulvérulent; il est connu sous le nom de *blanc de fard*. On l'emploie pour blanchir la peau; mais il a l'inconvénient de noircir sous l'influence de l'acide sulfhydrique ou du sulfhydrate d'ammoniaque. Ce sous-azotate de bismuth a pour formule : AzO^5,Bi^2O^3,HO.

Il existe plusieurs azotates de bismuth basiques; des lavages prolongés font varier la composition du blanc de fard.

ALLIAGES DE BISMUTH.

Le bismuth s'allie à un grand nombre de métaux et forme des alliages qui sont surtout remarquables par leur grande fusibilité. Cette propriété était déjà connue de Newton; on donne souvent le nom d'*alliage de Newton* à un alliage qui fond à 94°,5, et qui est formé de 8 parties de bismuth, 5 parties de plomb et 3 parties d'étain.

L'alliage appelé ordinairement *alliage fusible, alliage de Darcet*, fond à 91°. Il est formé de 2 parties de bismuth, 1 partie de plomb et 1 partie d'étain.

L'alliage formé de 5 parties de bismuth, 2 parties d'étain et 3 parties de plomb, est plus fusible encore que les précédents; il fond à 86°,6.

EXTRACTION DU BISMUTH.

Le bismuth se trouve presque toujours à l'état natif: aussi son extraction ne présente-t-elle aucune difficulté.

Souvent on se contente d'introduire le minerai concassé dans des creusets qu'on chauffe au rouge; le métal entre en fusion et vient se rendre au fond du creuset.

Le procédé que l'on suit en Saxe consiste à chauffer les minerais concassés dans des tuyaux de fonte cylindriques, qui

sont légèrement inclinés ; on chauffe, le bismuth entre en fusion, et on le coule dans des chaudières de fonte.

On obtient du bismuth absolument pur, dans les laboratoires, en fondant dans un creuset un mélange d'azotate basique de bismuth et de flux noir.

(*) ANTIMOINE. Sb.

Équiv. = 806,45 ou 64,50.

L'antimoine est solide, brillant, d'un blanc bleuâtre comme le zinc ; il est très-cassant et se laisse réduire facilement en poudre dans un mortier. Sa structure est lamelleuse et cristalline ; sa forme primitive est l'octaèdre. Sa densité est 6,702.

L'antimoine entre en fusion à la température de 430°, et se volatilise très-sensiblement sous l'influence d'une chaleur rouge ; il n'est pas cependant assez volatil pour être distillé dans des cornues de grès comme le zinc. Il se volatilise plus facilement dans un courant d'hydrogène.

Lorsqu'on laisse refroidir l'antimoine après l'avoir fondu, il se prend en une masse qui présente à sa surface l'aspect de feuilles de fougère. Cette cristallisation se remarque sur les pains d'antimoine du commerce.

Ce métal se conserve sans altération dans l'air et dans l'eau à la température ordinaire ; mais lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, de manière à le faire entrer en fusion, il donne naissance à du protoxyde d'antimoine cristallisé qui est mêlé à de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine (acide antimonieux).

L'antimoine porté à une température d'un rouge vif, et projeté d'une certaine hauteur sur le sol, brûle avec une extrême vivacité, en lançant de toutes parts de brillantes étincelles accompagnées d'épaisses vapeurs blanches d'oxyde d'antimoine.

Il se combine avec la plupart des métalloïdes, et notamment avec le chlore, dans lequel il brûle vivement, même à la température ordinaire.

L'acide azotique, même lorsqu'il est étendu, attaque l'antimoine, et le transforme en antimoniate de protoxyde d'antimoine ; il se produit dans cette réaction une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque.

On profite de la propriété que possède l'antimoine d'être attaqué, mais non dissous par l'acide azotique, pour le distinguer de la plupart des métaux. En effet, parmi les métaux, l'étain seul se comporte comme l'antimoine avec l'acide azotique.

Les autres acides étendus d'eau sont sans action sur ce métal. L'acide sulfurique concentré l'attaque à chaud, dégage de l'acide sulfureux, et forme du sulfate d'antimoine.

L'acide chlorhydrique n'agit que faiblement sur l'antimoine.

L'eau régale est le dissolvant ordinaire de l'antimoine ; lorsqu'elle se trouve en excès par rapport au métal, il se forme du perchlorure d'antimoine : Sb^2Cl^5 ; si c'est au contraire le métal qui prédomine, il se produit du protochlorure : Sb^2Cl^3.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'OXYGÈNE.

Sous-oxyde d'antimoine	Sb^2O^2 ;
Protoxyde d'antimoine.............. .	Sb^2O^3 ;
Acide antimonique.........	Sb^2O^5 ;
Antimoniate de protoxyde d'antimoine.	Sb^2O^5,Sb^2O^3.

PROTOXYDE D'ANTIMOINE. Sb^2O^3.

Équiv. = 1912,90 ou 153.

Le protoxyde d'antimoine prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° En calcinant l'antimoine au contact de l'air, il se forme du protoxyde d'antimoine qui cristallise en aiguilles, appelées autrefois *fleurs argentines d'antimoine*. Pour produire l'oxyde d'antimoine par cette méthode, on introduit de l'antimoine dans un creuset de Hesse, surmonté d'un second creuset renversé, et au fond duquel on a pratiqué un trou ; le creuset inférieur est porté à une température d'un rouge cerise ; il s'établit dans l'intérieur des deux creusets un courant d'air qui détermine assez rapidement l'oxydation du métal, et l'on trouve les parois du creuset supérieur tapissées de longues aiguilles de protoxyde d'antimoine ;

2° En décomposant la vapeur d'eau par l'antimoine porté à une température rouge ;

3° En traitant l'antimoine par l'acide azotique concentré ; dans ce cas, le protoxyde d'antimoine contient toujours de l'antimoniate d'antimoine ;

4° En grillant à l'air libre le sulfure d'antimoine ;

5° En décomposant du protochlorure d'antimoine par un carbonate alcalin ou par l'ammoniaque : l'oxyde que l'on obtient par cette méthode est hydraté.

L'oxyde d'antimoine anhydre est d'un blanc perlé. Il cristallise sous deux formes incompatibles, dont l'une est l'octaèdre régulier, et l'autre appartient au système prismatique ; il est isomorphe avec l'acide arsénieux qui présente, comme on le sait, le même phénomène de dimorphisme.

La densité de l'oxyde d'antimoine est 5,56. Il entre en fusion à la chaleur rouge, et se volatilise ensuite en totalité : les vapeurs en se condensant forment de longues aiguilles satinées.

Il est indécomposable par la chaleur : le charbon et l'hydrogène le réduisent à une température peu élevée.

L'oxyde d'antimoine hydraté a pour formule : Sb^2O^3,HO. Il se

dissout très-facilement dans les alcalis, même étendus d'eau, et forme de véritables sels auxquels on pourrait donner le nom d'*antimonites*. Ces sels ont peu de stabilité, et se décomposent souvent par une simple évaporation en laissant déposer de l'oxyde d'antimoine anhydre.

Il existe probablement plusieurs hydrates d'oxyde d'antimoine ayant des propriétés chimiques différentes : en effet, le protoxyde obtenu en décomposant le protochlorure d'antimoine par le carbonate de potasse se dissout très-facilement dans les alcalis ; tandis que l'oxyde préparé avec l'ammoniaque est presque insoluble dans la potasse ou la soude (Frémy).

L'oxyde d'antimoine est une base faible, qui joue aussi le rôle d'acide vis-à-vis des bases puissantes ; elle agit comme un vomitif énergique : c'est là un des usages principaux des préparations de l'antimoine.

Le protoxyde d'antimoine se rencontre dans la nature ; on l'a trouvé en Bohême sous la forme de cristaux blancs et brillants. Il accompagne aussi quelquefois l'oxysulfure d'antimoine.

ACIDE ANTIMONIQUE. Sb^2O^5.

Equiv. = 2112,90 ou 169.

L'acide antimonique anhydre est d'un jaune pâle ; son hydrate est blanc, il est légèrement soluble dans l'eau ; la présence d'un acide énergique, comme l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, le rend insoluble. La chaleur en dégage de l'oxygène et le transforme en un mélange infusible d'acide antimonique et d'oxyde d'antimoine ($Sb^2O^5 + Sb^2O^3$).

Lorsqu'il est hydraté, il rougit le tournesol et se dissout lentement à froid dans la potasse et l'ammoniaque ; sa dissolution est au contraire très-rapide sous l'influence de la chaleur.

On l'obtient à l'état d'hydrate : 1° en traitant l'antimoine par de l'eau régale contenant un excès d'acide azotique ; 2° en traitant par l'eau le perchlorure d'antimoine ($Sb^2Cl^5 + 5HO = Sb^2O^5 + 5HCl$) ; 3° en décomposant l'antimoniate de potasse par un acide.

L'hydrate d'acide antimonique, préparé par les deux dernières méthodes, a pour composition : $Sb^2O^5,4HO$.

L'acide antimonique peut, de même que l'acide stannique, exister sous deux modifications différentes, et former deux classes de sels qui diffèrent entre elles par leurs propriétés et leur composition (Frémy).

On a conservé le nom d'*acide antimonique* à l'acide qui se produit en attaquant l'antimoine par l'acide azotique ou en décomposant un antimoniate par un acide ; tandis que l'acide qui provient de la décomposition du perchlorure d'antimoine par l'eau a reçu le nom d'acide *méta-antimonique* (Frémy).

Ces deux acides ne diffèrent que par de l'eau d'hydratation ; aussi l'acide méta-antimonique se transforme-t-il en acide antimonique sous les influences les plus faibles.

ANTIMONIATES ET MÉTA-ANTIMONIATES.

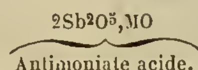
Nous avons établi précédemment que les deux acides stannique et métastannique n'ont pas la même capacité de saturation; il existe une différence semblable entre les acides antimonique et méta-antimonique.

Les antimoniates neutres sont représentés d'une manière générale par la formule Sb^2O^5,MO, tandis que les méta-antimoniates neutres ont pour formule générale : $Sb^2O^5,2MO$. L'acide antimonique est donc monobasique, tandis que l'acide méta-antimonique est bibasique.

On peut donc transformer un antimoniate en méta-antimoniate, en le calcinant avec un excès d'alcali, et réciproquement un méta-antimoniate se change en antimoniate lorsqu'on lui enlève un équivalent de base.

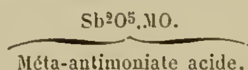
Les acides antimonique et méta-antimonique peuvent former, avec les bases, des sels acides qui sont représentés par les formules suivantes :

$2Sb^2O^5,MO$



Antimoniate acide.

$Sb^2O^5,MO.$



Méta-antimoniate acide.

Les méta-antimoniates acides sont donc isomériques avec les antimoniates neutres ; ce rapprochement est important à établir, et fait comprendre avec quelle facilité un méta-antimoniate acide peut se transformer en antimoniate neutre.

Quant aux propriétés distinctives de ces deux classes de sels, nous dirons que les méta-antimoniates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont cristallins, tandis que les antimoniates correspondants sont gélatineux et incristallisables, et que les méta-antimoniates solubles forment dans les sels de soude un précipité de méta-antimoniate de soude à peine soluble, tandis que les antimoniates ne précipitent pas les sels de soude.

Le méta-antimoniate de potasse ($KO,HO,Sb^2O^5,6HO$) est le seul réactif chimique de la soude ; récemment préparé, il donne une dissolution qui précipite les sels de soude même étendus (Frémy).

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE

Lorsque l'antimoine se trouve en présence de l'hydrogène, à l'état naissant, ces deux corps s'unissent et forment une combinaison gazeuse qui présente une certaine analogie avec l'hydrogène arsénié (SbH^3).

Si l'on verse quelques gouttes d'un sel d'antimoine dans un flacon qui dégage de l'hydrogène, on produit un gaz qui brûle avec une flamme jaune en laissant déposer de l'oxyde d'antimoine. Un corps froid introduit dans cette flamme se recouvre

d'un dépôt noir d'antimoine métallique : on peut ainsi obtenir des taches noires miroitantes sur une soucoupe de porcelaine.

Ce gaz, en passant à travers un tube incandescent, donne un anneau miroitant d'antimoine métallique.

Les deux caractères précédents appartiennent aussi à l'hydrogène arsénié; mais on distingue facilement les dépôts d'antimoine, parce qu'ils sont beaucoup moins volatils que les dépôts d'arsenic; de plus, en les traitant par l'eau régale, on obtient une dissolution dans laquelle on constate les caractères des sels d'antimoine.

L'hydrogène antimonié est inodore, insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines; on ne l'a jamais obtenu complétement débarrassé d'hydrogène : sa composition est inconnue ; il est probable qu'elle correspond à celle de l'hydrogène arsénié.

CARACTÈRES DES SELS D'ANTIMOINE

Les sels d'antimoine se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité blanc d'oxyde d'antimoine hydraté, soluble dans un grand excès d'alcali.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc d'oxyde d'antimoine hydraté, insoluble dans un excès de précipitant; il se produit en même temps un dégagement d'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc qui paraît dû uniquement à l'action de l'eau, car il ne se forme pas dans des liqueurs concentrées.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Tannin. — Précipité blanc.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune rougeâtre, soluble dans un excès de sulfhydrate. Ce réactif est le plus généralement employé pour caractériser l'antimoine.

Acide sulfhydrique. — Précipité jaune rougeâtre qui se forme même dans les liqueurs acides.

Une lame de zinc ou de fer précipite l'antimoine de ses dissolutions sous la forme d'une poudre noire.

Les sels d'antimoine ont tous une réaction acide. Ils sont en général décomposés par l'eau. Les acides, et particulièrement l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique et diverses matières organiques, s'opposent à cette décomposition. Tous les sels d'antimoine sont vomitifs et vénéneux à faible dose.

PROTOCHLORURE D'ANTIMOINE. Sb^2Cl^3.

Équiv. = 2944,15 ou 235,50.

Le protochlorure d'antimoine était connu autrefois sous le nom de *beurre d'antimoine* à cause de sa consistance butyreuse : à l'état anhydre, il cristallise en tétraèdres incolores qui sont fusibles à 72° et volatils à 230°. Sa densité de vapeur est 8,10.

Le protochlorure d'antimoine est déliquescent, soluble sans décomposition dans une petite quantité d'eau, et surtout dans une liqueur acide ; mais lorsqu'on étend d'eau cette dissolution, elle se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et un oxychlorure insoluble que l'on appelait autrefois *poudre d'Algaroth*, et qui a pour formule : $Sb^2Cl^3,2Sb^2O^3,HO$, ou plus simplement Sb^2O^2Cl. Un excès d'acide chlorhydrique dissout ce corps.

En traitant par l'eau chaude le chlorure d'antimoine dissous dans l'acide chlorhydrique, on obtient des cristaux denses et brillants qui se décomposent par le refroidissement de la liqueur et qui ont pour formule : $Sb^2Cl^3,5Sb^2O^3$ (M. Péligot).

Ces deux oxychlorures d'antimoine se transforment en oxyde d'antimoine par des lavages prolongés.

La dissolution de protochlorure d'antimoine n'est plus troublée par l'eau, quand on y ajoute de l'acide tartrique.

Le chlorure d'antimoine se combine avec l'acide chlorhydrique, et forme un chlorhydrate de chlorure d'antimoine que l'on nommait autrefois *beurre d'antimoine liquide.*

L'acide azotique transforme rapidement le chlorure d'antimoine en acide antimonique ou en antimoniate d'antimoine.

Le chlorure d'antimoine anhydre absorbe l'ammoniaque, et forme un composé qui a pour formule : Sb^2Cl^3,AzH^3.

Il produit des chlorures doubles en se combinant avec plusieurs chlorures métalliques, et particulièrement avec les chlorures des métaux alcalins et avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

Préparation. — On prépare le protochlorure d'antimoine :

1° En distillant 1 partie d'antimoine avec 2 parties de bichlorure de mercure ;

2° En dissolvant le sulfure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique : $Sb^2S^3 + 3ClH = Sb^2Cl^3 + 3SH$;

3° En attaquant l'antimoine par une eau régale formée de 1 partie d'acide azotique et 4 parties d'acide chlorhydrique, évaporant la dissolution à sec et distillant le résidu ;

4° En distillant un mélange de sel marin et de sulfate d'antimoine ;

5° En faisant passer du chlore sur l'antimoine ou le sulfure d'antimoine en excès.

Usages. — Le chlorure d'antimoine est employé en méde-

cine comme caustique ; il peut servir à cautériser les morsures des chiens enragés.

Les armuriers s'en servent pour *bronzer* les canons de fusil : le fer décompose le chlorure d'antimoine ; il se forme à la surface de l'arme une couche brune d'antimoine métallique, qui préserve le fer d'une oxydation ultérieure.

PERCHLORURE D'ANTIMOINE. Sb^2Cl^5.

Équiv. = 3831,65 ou 306,50.

Ce composé correspond à l'acide antimonique ; il est incolore ou légèrement jaunâtre, liquide et très-volatil ; il répand à l'air des fumées blanches suffocantes. L'eau le transforme d'abord en un hydrate cristallin, et le décompose ensuite en acide chlorhydrique et en acide antimonique : $Sb^2Cl^5 + 5HO = Sb^2O^5 + 5ClH$.

Le perchlorure d'antimoine s'unit à l'ammoniaque et à l'acide sulfhydrique.

Le sulfure d'antimoine traité à chaud par le chlore sec se change en un composé qui a pour formule : $Sb^2Cl^5,3ClS$. Ce corps est blanc, pulvérulent, et se décompose à 300° en chlore, en chlorure de soufre et en protochlorure d'antimoine (M. H. Rose).

On prépare le perchlorure d'antimoine en chauffant l'antimoine réduit en petits fragments dans un courant de chlore sec et en excès. On se sert d'un appareil semblable à celui qui a été indiqué pour la préparation des chlorures de phosphore (*fig*. 123).

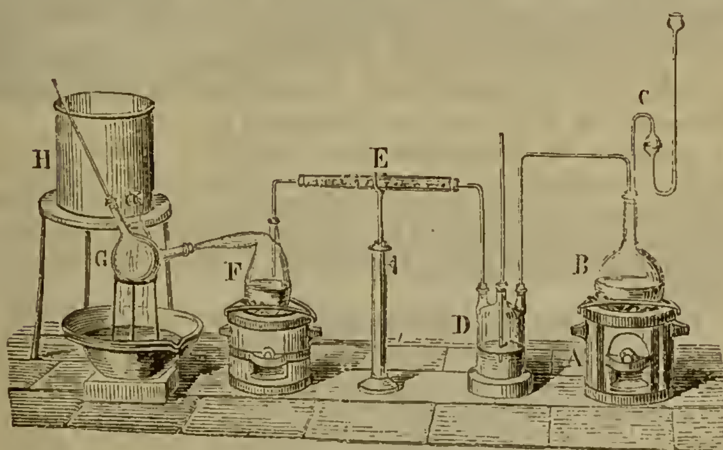


Fig. 123.

Pour débarrasser le perchlorure d'antimoine de l'excès de chlore qu'il tient en dissolution, on le distille dans une cornue de verre bien sèche, et l'on rejette les premiers produits de la distillation, qui entraînent le chlore libre.

SULFURES D'ANTIMOINE.

Il existe deux sulfures d'antimoine : l'un correspond au protoxyde d'antimoine, il a pour formule : Sb^2S^3 ; l'autre correspond à l'acide antimonique, il est représenté par Sb^2S^5. On le prépare en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de perchlorure ou d'antimoniate de potasse. C'est un sulfacide. On a indiqué l'existence d'un troisième sulfure d'antimoine ayant pour formule : SbS (M. H. Rose).

PROTOSULFURE D'ANTIMOINE. Sb^2S^3.

Équiv. = 2212,90 ou 177.

Le protosulfure d'antimoine est le minerai d'antimoine le plus abondant. Il est d'un gris bleuâtre, métallique, éclatant, lamelleux, fragile et assez tendre. Il cristallise en prismes tétraèdres ou en aiguilles. Sa densité est 4,62. Il a ordinairement pour gangues le quartz, le sulfate de baryte, la pyrite de fer.

Le protosulfure d'antimoine est très-fusible, et peut fondre à la flamme d'une bougie; on profite de cette fusibilité pour le débarrasser de sa gangue ; il est volatil, et peut être distillé dans un courant d'azote ou d'acide carbonique.

Il se grille très-facilement, et se transforme en oxyde et en oxysulfure. Ces oxysulfures sont connus sous les noms de *verre d'antimoine*, de *crocus*, ou *foie d'antimoine* (1).

Le charbon le décompose sous l'influence d'une chaleur blanche en sulfure de carbone qui se dégage, et en antimoine métallique qui retient encore du soufre ; il est complétement désulfuré par l'hydrogène à la chaleur rouge, mais une petite quantité d'antimoine passe, dans ce cas, à l'état d'hydrogène antimonié.

Le fer, le cuivre et plusieurs autres métaux décomposent ce sulfure, en éliminant de l'antimoine métallique, avec lequel ils se combinent en partie.

Les acides l'attaquent facilement. L'acide chlorhydrique concentré le dissout sous l'influence d'une faible chaleur, en produisant de l'acide sulfhydrique : c'est ainsi que l'on prépare ordinairement l'acide sulfhydrique pur dans les laboratoires.

Les alcalis et les carbonates alcalins décomposent le sulfure d'antimoine par voie humide ou par voie sèche ; il se produit ainsi un sulfure alcalin et du protoxyde d'antimoine qui se combine avec l'alcali employé : $Sb^2S^3 + 4KO = Sb^2O^3,KO + 3KS$.

(1) La couleur de ces divers oxysulfures varie avec la proportion d'oxyde d'antimoine qu'ils contiennent. Ils sont principalement employés dans la préparation de l'émétique et dans la médecine vétérinaire. Le bitartrate les décompose, et en sépare l'oxyde d'antimoine avec lequel il produit de l'émétique.

Comme le sulfure d'antimoine peut se combiner avec les sulfures alcalins, dans la réaction précédente une partie du sulfure d'antimoine non décomposé s'unit au sulfure de potassium pour former un sulfosel.

Le sulfure d'antimoine fondu avec le cyanure de potassium donne du sulfocyanure de potassium $KCyS^2$, et un culot d'antimoine métallique.

Le nitre attaque vivement le sulfure d'antimoine au rouge sombre; il se forme de l'antimoniate et du sulfate de potasse.

On peut obtenir le sulfure d'antimoine hydraté en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'un sel d'antimoine; il se produit alors un précipité d'un beau jaune orangé. Ce sulfure est très-soluble dans les sulfures alcalins et dans les alcalis, et forme des sulfosels qui sont incolores; il se déshydrate sous l'influence d'une température peu élevée, et devient d'un gris noir métallique. Il s'altère promptement à l'air.

Le sulfure d'antimoine anhydre peut être obtenu artificiellement, en fondant au rouge un mélange de soufre et de protoxyde d'antimoine, ou de soufre et d'antimoniate de protoxyde d'antimoine; il se dégage de l'acide sulfureux, et il se produit du protosulfure Sb^3S^3, qui cristallise en prismes réguliers d'un éclat métallique, et dont la fusibilité est moindre que celle du sulfure naturel, qui contient toujours un peu de sulfo-antimoniate de plomb. Ce dernier composé est une combinaison de sulfure de plomb et de persulfure d'antimoine Sb^2S^5, appelé souvent *acide sulfo-antimonique;* il se comporte en effet comme un sulfacide énergique.

KERMÈS. — SOUFRE DORÉ.

On donne le nom de *kermès* à un corps d'un jaune brun, que l'on obtient en traitant par l'eau bouillante le produit de la réaction d'un alcali ou d'un carbonate alcalin sur le sulfure d'antimoine.

Le kermès est un médicament très-usité; on le prépare par deux méthodes principales que nous allons décrire.

1° *Par la voie sèche.* — On fait fondre dans un creuset un mélange de 5 parties de sulfure d'antimoine et de 3 parties de carbonate de soude anhydre; la masse fondue est versée hors du creuset; on la laisse refroidir, on la pulvérise, et on la traite par 80 fois son poids d'eau bouillante : la liqueur filtrée abandonne par le refroidissement une matière pulvérulente d'un jaune brun, qui est le kermès; le résidu peut être traité deux ou trois fois par l'eau bouillante, et donner de nouvelles quantités de kermès. Cette matière doit être lavée avec soin, desséchée à une basse température, et conservée à l'abri de la lumière dans un vase fermé; elle s'altère spontanément; une partie du sulfure d'antimoine contenu dans le kermès se décompose en oxyde d'antimoine et en soufre.

2° *Par la voie humide.* — On fait bouillir pendant trois quarts d'heure 1 partie de sulfure d'antimoine réduit en poudre très-fine avec 22 parties et demie de carbonate de soude anhydre et 250 parties d'eau; la liqueur filtrée laisse déposer le kermès en se refroidissant. Le sulfure, en réagissant sur le carbonate de soude, donne du sulfure de sodium, de l'oxyde d'antimoine, et dégage de l'acide carbonique. Du sulfure d'antimoine s'unit au sulfure de sodium, et l'oxyde d'antimoine à de la soude. Ces deux corps restent dissous dans l'eau bouillante; mais par refroidissement la liqueur laisse déposer une partie du sulfure d'antimoine et de l'oxyde d'antimoine dissous à l'état de kermès.

L'eau mère, refroidie et décantée, peut dissoudre une nouvelle quantité de sulfure d'antimoine, et produire encore du kermès.

Les eaux mères du kermès contiennent du sulfure d'antimoine, qui est maintenu en dissolution à la faveur du sulfure alcalin; traitées par un acide qui décompose le sulfure alcalin, elles laissent déposer un précipité que l'on nomme *soufre doré d'antimoine*, et qui est formé généralement par un mélange des deux sulfures d'antimoine Sb^2S^3 et Sb^2S^5. Ce précipité renferme souvent aussi de l'oxyde d'antimoine.

ALLIAGES D'ANTIMOINE ET DE POTASSIUM.

La potasse et la soude sont réduites avec une grande facilité par le charbon, en présence de l'antimoine, et produisent des alliages qui peuvent contenir jusqu'au quart de leur poids de métal alcalin.

Ces alliages ont été examinés surtout par Geoffroy, Vauquelin et Sérullas.

On les obtient par plusieurs méthodes différentes, mais qui consistent en général à chauffer l'antimoine, son oxyde ou son sulfure avec le produit de la calcination d'un sel organique à base alcaline. L'émétique, qui est un tartrate double de potasse et d'antimoine, donne directement, par la calcination dans un creuset de terre, un alliage très-riche en potassium.

On prépare ordinairement l'alliage de potassium et d'antimoine en maintenant au rouge, pendant deux à trois heures, un mélange de 6 parties d'émétique et de 1 partie de nitre ou de parties égales d'antimoine et de crème de tartre grillée. On trouve au fond du creuset une masse métallique, très-dense, d'un gris bleuâtre, cassante, dont la texture est lamelleuse.

Cet alliage présente quelques-unes des propriétés du potassium; exposé à l'air humide, il s'échauffe rapidement, et peut même enflammer les corps organiques avec lesquels on le met en contact. Traité par l'eau, il dégage de l'hydrogène et laisse un résidu d'antimoine; la liqueur retient de la potasse en dissolution.

Si l'on met cet alliage en contact avec le mercure, le potassium s'amalgame et l'antimoine se trouve isolé.

Lorsque les alliages de potassium et d'antimoine, au lieu d'être fondus et compactes, sont divisés dans un volume considérable de charbon, ils agissent instantanément sur l'air et sur l'eau, deviennent d'une excessive combustibilité, et sont même quelquefois pyrophoriques et fulminants.

On obtient un alliage qui peut s'enflammer avec explosion sous l'influence de l'air humide, en calcinant pendant trois heures un mélange intime de 100 parties d'émétique et de 3 parties de noir de fumée, ou de 100 parties d'antimoine métallique, de 75 parties de crème de tartre grillée et de 12 parties de noir de fumée (Sérullas).

Les creusets dans lesquels se fait la calcination sont préalablement enduits d'une légère couche de charbon, pour que la masse n'y adhère pas ; cette masse ne doit en être retirée qu'avec les plus grandes précautions, et après le refroidissement du creuset. Si l'on découvrait le creuset encore chaud, il pourrait se produire une forte explosion qui lancerait de tous côtés des parcelles d'alliage incandescent.

Il arrive quelquefois que ces mélanges prennent feu spontanément dans un air humide : le contact d'une petite quantité d'eau les fait toujours détoner. On pourrait s'en servir pour enflammer la poudre sous l'eau (Sérullas).

Lorsque ces alliages sont faits avec de l'antimoine contenant de l'arsenic, ils donnent dans leur action sur l'eau un gaz dont l'odeur est fortement alliacée ; on pourrait reconnaître ainsi des traces d'arsenic dans l'antimoine.

TRAITEMENT DES MINERAIS D'ANTIMOINE.

Le traitement des minerais d'antimoine comprend deux opérations distinctes. La première a pour objet de séparer par simple fusion le sulfure d'antimoine de sa gangue, et donne le sulfure d'antimoine connu sous le nom d'*antimoine cru*. La seconde opération a pour but d'extraire du sulfure, l'antimoine métallique appelé *régule d'antimoine*.

On a proposé différents appareils pour opérer la fusion du sulfure d'antimoine ; le plus généralement employé est un fourneau qui contient une série de creusets dans lesquels on place le minerai ; le fond de chaque creuset est percé, et le sulfure d'antimoine fondu coule dans un pot placé au-dessous.

Nous donnons (*fig.* 124) le dessin d'un fourneau à cylindres employé par M. Panserat pour la fusion des minerais d'antimoine. Le fourneau a trois foyers. Les creusets sont en fonte et enduits d'argile, le sulfure fondu s'y rend ; ces creusets sont portés sur des chariots de fonte à roulettes. *a, a,* sont des cylindres d'argile où se place le minerai ; leur forme est légèrement conique ; ils portent à leur partie inférieure des ouvertures qui sont fermées avec des tampons d'argile pendant l'opération ; les cylindres traversent à leur partie supérieure la voûte du four-

neau, ils portent chacun un couvercle d'argile destiné à l'introduction du minerai.

Il est beaucoup plus économique, comme on le fait en Allemagne, d'opérer la fusion dans un four à réverbère à sole circulaire ou elliptique, et inclinée de telle sorte que tout le sulfure d'antimoine fondu vient se réunir dans un bassin placé dans la partie la moins chaude du four, ou s'écoule au dehors dans une chaudière disposée pour le recevoir.

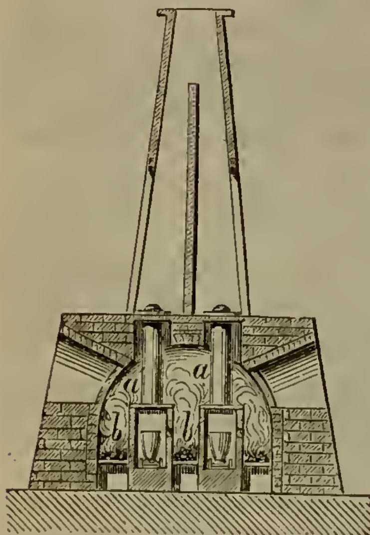


Fig. 124.

L'antimoine cru ainsi obtenu n'est pas toujours employé dans cet état à la préparation de l'antimoine métallique; on le soumet souvent au grillage dans les fourneaux à réverbère ordinaires, pour le transformer en oxyde.

Le minerai grillé est alors mêlé avec du charbon dans la proportion de 65 parties de sulfure grillé et 8 à 10 parties de charbon en poudre, et introduit dans des creusets qui sont portés à la chaleur rouge. Le charbon a été préalablement arrosé d'une forte dissolution de carbonate de soude, qui a pour objet de réduire une partie du sulfure d'antimoine non décomposé par le grillage en formant du sulfure de sodium.

Quand la fusion est terminée, on trouve au fond du creuset de l'antimoine métallique. recouvert de scories qui portent le nom de *crocus*, et qui sont employées dans la médecine vétérinaire.

L'antimoine de *première fonte* n'est pas pur; pour le purifier, on le fond une seconde fois avec les scories précédentes et une certaine quantité de minerai grillé.

100 parties de sulfure d'antimoine donnent environ 45 parties d'antimoine métallique.

On a essayé pendant longtemps de préparer l'antimoine en réduisant le sulfure par le fer, en présence du charbon et des alcalis; mais ce procédé a été généralement abandonné, parce que le fer se combine avec l'antimoine et donne un métal de mauvaise qualité.

CUIVRE. Cu.

Équiv. = 396,50 ou 31,75.

Le cuivre est connu de toute antiquité. A l'état natif, il est quelquefois cristallisé sous différentes formes qui dérivent du cube; mais le plus souvent il est en masses amorphes, en fragments, en feuillets ou en grains. Le cuivre existe dans la nature, surtout à l'état de sulfure, plus rarement à l'état d'oxyde ou de carbonate.

Le cuivre est d'un rouge rose tirant sur le brun; il acquiert une odeur désagréable par le frottement entre les doigts; il est très-malléable et très-ductile. Le cuivre occupe le troisième rang parmi les métaux pour la malléabilité, et le cinquième pour la ductilité ; il est plus dur que l'or et que l'argent et donne de la dureté à ces métaux en s'alliant avec eux. Après le fer, c'est le plus tenace de tous les métaux : un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre ne se rompt pas sous un poids de 137 kilogrammes.

La densité du cuivre fondu est 8,921 ; celle du cuivre étiré en fils est 8,52. Le cuivre entre en fusion vers 1100°. Il cristallise par le refroidissement en rhomboèdres, tandis que par voie humide il cristallise en cubes.

Le cuivre porté à une température très-élevée se volatilise sensiblement et produit des vapeurs qui donnent à la flamme une belle couleur verte; cependant il n'est pas volatil. Ayant chauffé pendant longtemps ce métal à la température d'un four à porcelaine, on reconnut qu'il n'avait perdu que 1/2 pour 100 de son poids (M. Berthier).

Le cuivre a peu d'affinité pour l'oxygène ; il se conserve indéfiniment sans altération dans l'air et l'oxygène secs. Mais lorsqu'il reste exposé à l'air humide, il se recouvre d'une couche verte que l'on nomme improprement *vert-de-gris*, et qui est un carbonate de cuivre hydraté.

Quand on chauffe le cuivre au contact de l'air à une température peu élevée, il se forme à la surface du métal une couche rougeâtre de protoxyde de cuivre Cu^2O. Si l'on prolonge l'action de l'oxygène, le protoxyde de cuivre se change en bi-oxyde CuO, qui est noir.

Le cuivre ne décompose l'eau qu'avec une extrême lenteur, et seulement à une température très-élevée ; il ne la décompose pas à froid, même sous l'influence des acides les plus énergiques.

L'acide azotique, même quand il est étendu et froid, attaque facilement le cuivre et produit de l'azotate de bi-oxyde de cuivre et du deutoxyde d'azote.

L'acide sulfurique étendu n'agit pas sur le cuivre ; mais si l'acide est concentré, et qu'on élève la température, il se forme du sulfate de cuivre et de l'acide sulfureux. Lorsqu'on mouille

des feuilles de cuivre avec de l'acide sulfurique étendu, et qu'on les expose à l'air, il se produit du sulfate de cuivre. On a proposé d'analyser l'air atmosphérique en absorbant l'oxygène au moyen d'une lame de cuivre humectée d'acide sulfurique étendu (Gay-Lussac).

L'acide chlorhydrique attaque le cuivre assez difficilement, et seulement lorsque ce métal est divisé ; il se produit du protochlorure de cuivre.

L'eau régale dissout rapidement le cuivre.

Les acides organiques déterminent en peu de temps l'oxydation du cuivre ; les huiles grasses et les graisses agissent de la même manière.

L'ammoniaque dissout le cuivre sous l'influence de l'oxygène de l'air ; il se forme du deutoxyde de cuivre, qui entre en dissolution dans l'ammoniaque et la colore en bleu.

En présence des vapeurs ammoniacales, le cuivre absorbe à la fois l'oxygène et l'azote de l'air, pour engendrer, suivant M. Péligot, un azotite basique de cuivre qui jouit, à la manière du réactif de Schweitzer, de la curieuse propriété de dissoudre la cellulose.

On peut fondre du nitre dans un vase de cuivre sans l'attaquer sensiblement ; cependant, à une température rouge, le cuivre est oxydé par le nitre.

Les dissolutions étendues de sel marin dissolvent très-rapidement le cuivre ; celles qui sont concentrées ne l'attaquent pas sensiblement. Aussi les feuilles de cuivre qui servent au doublage des navires sont-elles promptement attaquées par l'eau de mer.

Le soufre, le phosphore, l'arsenic, le chlore, le brome et la plupart des métaux s'unissent directement au cuivre. Quelques-unes de ces combinaisons se font avec dégagement de chaleur et de lumière. Une très-petite quantité de phosphore ou d'arsenic suffit pour blanchir le cuivre et le rendre dur et cassant.

Le carbone ne s'unit pas en proportions définies avec le cuivre. Ce métal, tenu longtemps en fusion dans un creuset brasqué, n'augmente pas sensiblement de poids.

Les sels de cuivre sont vénéneux. On peut employer comme contre-poison de ces sels, soit de l'albumine qui forme avec l'oxyde de cuivre un composé insoluble ; ou du fer réduit par l'hydrogène, qui, décomposant les sels de cuivre, ramène ce corps à l'état métallique.

Le cuivre se combine avec l'oxygène dans les rapports suivants :

Protoxyde de cuivre....	Cu^2O ;
Deutoxyde de cuivre...............	CuO ;
Oxyde intermédiaire......	$Cu^5O^3 = CuO,2Cu^2O$
Peroxyde de cuivre...............	CuO^2 ;
Acide cuivrique...	(CuO^3 ?)

PROTOXYDE DE CUIVRE. Cu^2O.

Équiv. = 893, ou 71,50.

sous-oxyde ou oxydule.

Le protoxyde de cuivre anhydre est d'un rouge rosé, inaltérable à l'air et très-fusible ; chauffé au contact de l'air, il se change rapidement en bi-oxyde. Les acides étendus le décomposent en cuivre métallique et en bi-oxyde de cuivre ; l'acide azotique forme, avec le protoxyde de cuivre, de l'azotate de cuivre, en dégageant des vapeurs rutilantes. L'acide chlorhydrique concentré le dissout sans le décomposer.

Cet oxyde est soluble dans l'ammoniaque ; si cette dissolution est faite à l'abri de l'air, elle est incolore ; mais elle bleuit sous l'influence de la plus petite quantité d'oxygène, et le protoxyde de cuivre se change en deutoxyde ; si l'on introduit une lame de cuivre dans la dissolution bleue, la liqueur redevient incolore, parce que le cuivre enlève au bi-oxyde la moitié de son oxygène et le ramène à l'état de protoxyde.

Le protoxyde de cuivre donne avec les fondants un verre d'un beau rouge rubis qui passe rapidement au vert, si l'on continue à chauffer au contact de l'air. Cette dernière teinte est due au bi-oxyde de cuivre qui prend naissance.

Le protoxyde de cuivre peut se combiner avec l'eau et former un hydrate jaune qui a pour formule : $4Cu^2O,HO$. A l'état d'hydrate, le protoxyde de cuivre se dissout dans les acides et forme des sels de protoxyde de cuivre.

On peut préparer le protoxyde de cuivre par différentes méthodes:

1° En chauffant au rouge sombre une lame de cuivre, au contact de l'air. Il se forme à la surface de ce métal une couche épaisse de protoxyde que l'on détache facilement en plongeant le cuivre dans l'eau froide lorsqu'il est encore rouge. Le protoxyde de cuivre préparé par cette méthode est toujours mêlé de bi-oxyde.

2° On produit le protoxyde de cuivre en calcinant au rouge, dans un creuset couvert, un mélange de carbonate de soude sec et de protochlorure de cuivre ; il se forme du chlorure de sodium que l'on enlève par des lavages et du protoxyde de cuivre (MM. Liebig et Wœhler).

3° On prépare encore le protoxyde de cuivre anhydre et cristallisé, en faisant bouillir de l'acétate de cuivre avec du sucre, qui réagit sur le deutoxyde de cuivre et le réduit à l'état de protoxyde. Le tartrate double de cuivre et de potasse laisse aussi déposer du protoxyde de cuivre lorsqu'on le fait bouillir avec du glucose ; on obtient d'abord un précipité jaune de protoxyde de cuivre hydraté qui se déshydrate promptement par l'ébullition.

4° On produit du protoxyde de cuivre en calcinant 5 parties de deutoxyde de cuivre avec 4 parties de limaille de cuivre.

5° L'hydrate de protoxyde de cuivre se prépare en décomposant le protochlorure de cuivre par la potasse.

Le protoxyde de cuivre se rencontre dans la nature ; on lui donne le nom d'*oxydule de cuivre*. Il est d'un rouge cochenille et quelquefois d'un gris métallique, d'un éclat vitreux, le plus souvent opaque, quelquefois translucide et même transparent. Il cristallise sous des formes qui dérivent de l'octaèdre régulier. Sa densité est égale à 5,60. On le trouve à Chessy (Rhône) et dans les monts Altaï.

DEUTOXYDE DE CUIVRE. CuO.

Equiv. = 496,50 ou 39,75.

Propriétés. — Le deutoxyde de cuivre est d'un brun foncé, presque noir ; il condense facilement l'humidité de l'air ; porté à la température d'un rouge vif, il se décompose partiellement et se transforme en oxyde de cuivre intermédiaire.

L'hydrogène le réduit facilement et avec incandescence par une faible élévation de température.

Chauffé avec les matières organiques, il les brûle et les transforme complétement en acide carbonique et en eau ; c'est à cause de cette propriété qu'on emploie l'oxyde de cuivre pour faire l'analyse élémentaire des matières organiques.

Le bi-oxyde de cuivre colore les fondants en vert ; on utilise cette propriété dans la fabrication des verres colorés.

Il peut se combiner par voie sèche avec les alcalis ; le résulat de cette combinaison est une masse bleue ou verte que l'eau décompose. En fondant le bi-oxyde de cuivre dans un creuset d'argent, avec quatre ou cinq fois son poids de potasse, abandonnant la masse à un refroidissement lent, et la traitant par l'eau qui dissout la potasse, on a obtenu des tétraèdres de bi-oxyde de cuivre, doués de l'éclat métallique (M. Becquerel).

Le deutoxyde de cuivre forme avec l'eau un hydrate qui a pour formule : CuO,HO ; on l'obtient en versant un excès de potasse ou de soude caustique dans un sel de cuivre.

Cet hydrate a une couleur bleue ; il est très-peu stable : une légère ébullition suffit pour le décomposer et le transformer en oxyde brun anhydre. Il se dissout en grande quantité dans l'ammoniaque, surtout à la faveur d'un sel ammoniacal, et particulièrement du carbonate d'ammoniaque, en produisant une liqueur d'un beau bleu que l'on nomme *bleu céleste*.

Les dissolutions concentrées et froides de potasse ou de soude peuvent dissoudre l'hydrate de deutoxyde de cuivre ; elles forment une liqueur bleue, qui se décompose par la chaleur et laisse déposer de l'oxyde anhydre.

Préparation. — On prépare en général le bi-oxyde de

cuivre destiné aux analyses organiques en calcinant l'azotate de cuivre; il se présente alors sous la forme d'une poudre noire d'une grande ténuité. On le forme aussi, 1° en grillant dans une moufle de la tournure ou des lames de cuivre; 2° en distillant l'acétate de cuivre et en chauffant à l'air le résidu de cette distillation.

Le deutoxyde de cuivre se trouve dans la nature; on lui donne le nom de *cuivre oxydé noir*. Il se présente en masses grenues, noires, tachant les doigts. Ce minéral n'est jamais très-abondant.

(*) OXYDE DE CUIVRE INTERMÉDIAIRE. $(Cu^2O)^2,CuO$.

Cet oxyde a été préparé en calcinant au rouge le deutoxyde de cuivre, qui perd ainsi les 0,08 de son poids (MM. Favre et Maumené).

L'oxyde de cuivre intermédiaire ne forme pas de sels particuliers; traité par les acides, il donne des mélanges de sels de protoxyde et de deutoxyde de cuivre.

(*) PEROXYDE DE CUIVRE. CuO^2.

Cet oxyde a été obtenu en arrosant d'eau oxygénée l'hydrate de deutoxyde de cuivre.

Le peroxyde de cuivre est d'un brun jaune, il est très-peu stable; la chaleur de l'eau bouillante suffit pour le décomposer; les acides le transforment en sels de deutoxyde de cuivre, et en oxygène ou en eau oxygénée (Thenard).

HYDRURE DE CUIVRE. Cu^2H.

Équiv. = 803,5 ou 64,50.

Ce composé remarquable a été obtenu en chauffant, à la température de 70°, une dissolution de sulfate de cuivre mêlée à de l'acide hypophosphoreux; la liqueur prend d'abord une teinte verte et laisse déposer des flocons jaunes qui acquièrent bientôt une couleur brune; on arrête l'opération lorsque des bulles gazeuses commencent à prendre naissance. Le précipité lavé avec de l'eau chargée d'acide carbonique, est recueilli sur un filtre et desséché entre deux feuilles de papier joseph.

L'hydrure de cuivre est une poudre brune. Exposé à l'air, il se décompose; il en est de même au contact du chlore et de l'acide chlorhydrique (M. Wurtz).

CARACTÈRES DES SELS DE CUIVRE

SELS DE PROTOXYDE.

Potasse. — Précipité jaune-brun d'hydrate de protoxyde de cuivre, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité soluble dans un excès d'ammoniaque. Si la réaction se fait à l'abri de l'air, la liqueur est incolore ; elle devient bleue par le contact de l'air.

Carbonate de potasse ou de soude. — Précipité jaune de carbonate de protoxyde de cuivre.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc qui devient rapidement rouge-brun au contact de l'air.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun.

Les sels de protoxyde de cuivre sont peu stables, et se changent rapidement en sels de deutoxyde, en absorbant de l'oxygène ou en abandonnant du cuivre métallique. Ces sels sont ordinairement incolores ou légèrement jaunâtres. Le fer et le zinc les décomposent et en éliminent du cuivre métallique.

SELS DE BI-OXYDE.

Potasse et soude. — Précipité bleu d'hydrate de bi-oxyde de cuivre, insoluble dans un excès d'alcali. Le précipité bleu se déshydrate par l'ébullition et devient noir.

Ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque et donnant immédiatement une liqueur d'un très-beau bleu (bleu céleste). Cette dissolution ammoniacale est précipitée, au bout d'un certain temps, par un excès de potasse.

Carbonate de potasse. — Précipité bleu de carbonate de cuivre, devenant noir par l'ébullition.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif.

(*) *Acide oxalique.* — Précipité blanc verdâtre d'oxalate de cuivre.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité rouge-brun-marron.

(*) *Cyanoferride de potassium.* — Précipité jaune-vert.

(*) *Tannin.* — Précipité gris.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans l'ammoniaque et dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

(*) *Iodure de potassium.* — Précipité blanc.

(*) *Chromate de potasse.* — Précipité rouge-brun.

Zinc. — Précipité de cuivre sous la forme d'un enduit noir qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir.

Fer. — Précipité de cuivre avec la couleur rouge qui lui est propre.

Les sels de deutoxyde de cuivre sont bleus ou verts : ils sont toujours verts lorsqu'ils contiennent un excès d'acide; les sels insolubles neutres sont bleus; les sous-sels sont verts ou bruns.

Les sels neutres rougissent le papier de tournesol ; en présence de certaines matières organiques, et surtout de l'acide tartrique, ils cessent d'être précipités par la potasse; la liqueur prend une très-belle teinte bleue.

Le meilleur réactif pour reconnaître le cuivre, même en présence des substances organiques, est le cyanoferrure de potassium, qui forme dans les sels de cuivre un précipité brun rougeâtre. On peut aussi déceler la présence de traces de cuivre dans une dissolution en y plongeant une lame de fer poli qui se recouvre d'une couche de cuivre facile à reconnaître à sa couleur rouge. Lorsque cette couche est trop faible pour être visible, on trempe la lame de fer dans une dissolution de sel ammoniac, et on l'expose à la flamme d'une lampe à alcool qui prend alors une belle couleur verte caractéristique.

Lorsqu'on mêle un sel de cuivre avec une dissolution étendue d'acide phosphoreux, ou qu'on y fait passer de l'acide sulfureux, le cuivre se réduit peu à peu, et se sépare en petites paillettes d'une belle couleur rouge.

Tous les sels de cuivre sont vénéneux; pour combattre leur action sur l'économie animale, on emploie la limaille de fer; le fer détermine la précipitation du cuivre à l'état métallique (M. H. Edwards).

Pour reconnaître les sels de cuivre dans les cas d'empoisonnement, on doit calciner les matières animales suspectes avec de l'acide sulfurique, reprendre les cendres par l'acide sulfurique, l'acide azotique ou l'eau régale, et chercher à constater la présence du cuivre dans les liqueurs acides au moyen des réactifs ordinaires.

Ce que nous venons de dire pour le cuivre s'applique à la recherche de tous les métaux fixes, tels que le plomb, l'étain, le bismuth, etc.

En parlant de l'analyse des alliages de cuivre, nous ferons connaître un nouveau mode de dosage de ce métal, par voie humide.

(*) PROTOCHLORURE DE CUIVRE. Cu^2Cl.

Propriétés. — Le protochlorure de cuivre est blanc; il est fusible au-dessous de la chaleur rouge; chauffé au contact de l'air, il répand des vapeurs abondantes et se volatilise.

Il est à peu près insoluble dans l'eau; l'acide chlorhydrique le dissout, en formant une liqueur légèrement colorée en brun, qui laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux tétraédriques blancs; cette même liqueur est précipitée par l'eau, qui en sépare le protochlorure de cuivre sous la forme d'une poudre blanche, pesante.

L'acide azotique le dissout en le décomposant.

La potasse et la soude en précipitent de l'hydrate de protoxyde de cuivre de couleur jaune.

L'ammoniaque le dissout facilement; la dissolution est incolore lorsqu'elle est faite à l'abri de l'air; elle devient bleue par le contact de l'oxygène, et peut servir à constater la présence d'une très-petite quantité de ce gaz. On emploie quelquefois la dissolution de protochlorure de cuivre dans l'ammoniaque comme liquide eudiométrique, dans l'analyse de l'air ou d'un mélange gazeux contenant de l'oxygène.

Le protochlorure de cuivre ammoniacal absorbe l'oxyde de carbone.

La dissolution de protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique est un désoxydant aussi énergique que le protochlorure d'étain. Elle verdit à l'air et se change en deutochlorure. Elle précipite l'or de ses dissolutions.

Préparation. — On obtient le protochlorure de cuivre : 1° en faisant passer du chlore sur du cuivre en excès porté au rouge; 2° en chauffant du cuivre avec du bichlorure de mercure; 3° en attaquant à chaud du cuivre par l'acide chlorhydrique; 4° en traitant du deutochlorure de cuivre par du cuivre métallique, et en précipitant la dissolution par l'eau; 5° en décomposant du bichlorure de cuivre par une dissolution concentrée et légèrement acide de protochlorure d'étain : il se forme alors un précipité blanc, facile à laver, qu'on peut obtenir cristallisé en tétraèdres incolores, en le dissolvant à l'abri de l'air dans l'acide chlorhydrique, et en abandonnant la dissolution au refroidissement.

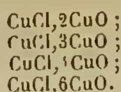
(*) DEUTOCHLORURE DE CUIVRE. $CuCl$.

Équiv. = 840,25 ou 67,25.

Ce corps est d'un brun jaunâtre lorsqu'il est anhydre; chauffé à une température qui dépasse 200°, il dégage du chlore, et se transforme en protochlorure. Il est soluble dans l'eau et même déliquescent; l'alcool le dissout et acquiert ainsi la propriété de brûler avec une flamme verte.

On peut obtenir le deutochlorure de cuivre : 1° en chauffant du cuivre dans un courant de chlore, ce gaz étant en excès : le chlore a une telle affinité pour le cuivre, qu'un fil de ce métal brûle avec un vif éclat, lorsque, après l'avoir légèrement chauffé, on le porte dans un flacon de chlore; 2° en dissolvant le cuivre dans un excès d'eau régale, et évaporant la liqueur à sec; 3° en dissolvant le bi-oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique; 4° en précipitant le sulfate de cuivre par le chlorure de calcium, et en ajoutant dans la liqueur de l'alcool qui précipite le sulfate de chaux et dissout le chlorure de cuivre.

Le bichlorure de cuivre forme, en s'unissant au bi-oxyde de cuivre, les oxychlorures suivants :



$$CuCl,2CuO\ ;$$
$$CuCl,3CuO\ ;$$
$$CuCl,4CuO\ ;$$
$$CuCl,6CuO.$$

L'oxychlorure $CuCl,3CuO,4HO$ peut être obtenu en précipitant une dissolution de bichlorure de cuivre avec la quantité de potasse indiquée par l'équation suivante :



$$4CuCl + 3KO = 3KCl + CuCl,3CuO.$$

Le précipité vert qui se produit de la sorte est identique, quant à la composition, avec un minéral vert qu'on trouve au Chili et au Pérou, cristallisé en prismes droits rhomboédriques, et avec la matière connue en peinture sous le nom de *vert de Brunswick*.

On prépare en grand le vert de Brunswick en mouillant de la tournure de cuivre avec de l'acide chlorhydrique ou avec une dissolution de sel ammoniac, et abandonnant le mélange au contact de l'air ; il se forme à la surface du cuivre une couche d'oxychlorure qu'on en détache avec de l'eau et qu'on dessèche ensuite à une douce chaleur.

(*) PROTOSULFURE DE CUIVRE. Cu^2S.

Équiv. = 993 ou 79,5.

Le protosulfure de cuivre correspond au protoxyde ; ce corps est d'un gris noirâtre, faiblement métallique ; il est plus fusible que le cuivre, et inaltérable par la chaleur. Il se grille facilement, et se change en sulfate de cuivre, qui, par une plus forte chaleur, se transforme en deutoxyde de cuivre. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, et se dissout dans l'acide azotique et l'eau régale, mais moins facilement que le cuivre métallique. Le protosulfure de cuivre n'est pas décomposé par l'hydrogène. Le charbon ne le réduit que très-lentement ; il est décomposé incomplétement sous l'influence de la chaleur par le fer, l'étain et l'antimoine.

Les oxydes de cuivre, chauffés avec le protosulfure de cuivre à une chaleur rouge, donnent de l'acide sulfureux et du cuivre métallique.

Le sulfure et le sulfate de cuivre se décomposent mutuellement à une température peu élevée, et donnent de l'acide sulfureux et du cuivre métallique : $Cu^2S + CuO,SO^3 = 2SO^2 + 3Cu$.

On prépare facilement le protosulfure de cuivre en chauffant un mélange de 3 parties de soufre et de 8 parties de tournure de cuivre ; la combinaison se fait avec dégagement de chaleur et de lumière. La masse que l'on obtient d'abord n'est pas du protosulfure pur, elle contient toujours du cuivre en excès ; il

faut la réduire en poudre et la chauffer une seconde fois avec un excès de soufre.

Le bisulfure de cuivre hydraté chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène se transforme en protosulfure de cuivre Cu^3S parfaitement pur, qui peut servir à doser le cuivre dans les analyses (M. Brunner).

État naturel. — Le protosulfure de cuivre existe dans la nature; il est d'un gris noir, doué d'un faible éclat métallique; sa poussière est noire; il est tendre et se laisse couper au couteau. Sa forme principale est le prisme régulier à six faces. Sa densité est environ 5,0. Il est très-fusible; on peut le fondre à la flamme d'une bougie; il se grille assez facilement. Il contient ordinairement une petite quantité de sulfure de fer et de sulfure d'argent : c'est un des minerais de cuivre les plus riches. Il se trouve en Sibérie, en Suède, en Saxe, et surtout en Angleterre, dans le comté de Cornouailles.

(*) CUIVRE PYRITEUX. Fe^2S^3,Cu^2S.

Équiv. = 2293, ou 183,45.

Ce minéral est assez répandu dans la nature; il fournit la majeure partie du cuivre du commerce. Il forme des filons puissants dans les terrains primitifs et dans les terrains de transition. Le cuivre pyriteux est considéré généralement comme une combinaison à équivalents égaux de sesquisulfure de fer et de protosulfure de cuivre.

Il est d'un jaune de laiton très-éclatant; sa cassure est souvent irisée. Il cristallise sous la forme de tétraèdres tronqués, qui ont une grande analogie avec l'octaèdre régulier. Sa densité est 4,169. Il fond plus facilement que le sulfure simple, et donne un globule rouge grisâtre cassant et magnétique. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, mais soluble dans l'acide azotique et l'eau régale.

Lorsqu'on chauffe le cuivre pyriteux au contact de l'air, il se transforme en sulfates de fer et de cuivre : à une plus forte chaleur, il dégage de l'acide sulfureux, et donne des oxydes de cuivre et de fer.

En dissolvant le cuivre pyriteux dans l'acide azotique, on obtient une dissolution dans laquelle on constate les caractères des sels de cuivre et des sels de fer.

(*) CUIVRE PANACHÉ.

On désigne sous le nom de cuivre panaché plusieurs minéraux qui sont composés, comme le cuivre pyriteux, de cuivre, de fer et de soufre, mais dans des proportions différentes.

(*) CUIVRE GRIS.

On comprend, sous la dénomination de *cuivre gris*, un grand nombre d'espèces minérales, dont quelques-unes seulement sont bien connues.

Ces minéraux doivent être considérés comme des combinaisons de divers sulfures, et souvent comme des *arséniosulfures* ou des *antimoniosulfures*.

BISULFURE DE CUIVRE. CuS.

Équiv. = 596,60 ou 47,72.

Ce sulfure correspond au deutoxyde de cuivre; on l'obtient en précipitant un sel de deutoxyde de cuivre par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble.

Il est noir, insoluble dans l'eau et dans les sulfures alcalins; il s'altère facilement à l'air et se transforme en sulfate de cuivre: aussi, dans les analyses, lorsqu'on précipite le cuivre à l'état de sulfure, doit-on avoir la précaution de laver ce composé avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique, pour précipiter le sulfate de cuivre qui pourrait se former par l'action de l'oxygène de l'air sur le sulfure.

Le bisulfure de cuivre étant facilement ramené à l'état de protosulfure par l'action de la chaleur, on ne peut l'obtenir par voie sèche.

Lorsqu'on précipite un sel de cuivre par des sulfures alcalins qui contiennent 2, 3 ou 5 équivalents de soufre, on obtient des sulfures de cuivre qui contiennent autant d'équivalents de soufre qu'il s'en trouvait dans les sulfures alcalins; ces polysulfures de cuivre sont à peine connus.

Le sulfure de cuivre produit avec l'oxyde de cuivre plusieurs oxysulfures. Le composé 5CuS,CuO,HO se forme lorsqu'on verse un sulfure soluble dans une dissolution bouillante d'azotate de cuivre très-ammoniacale (Pelouze).

AZOTATE DE DEUTOXYDE DE CUIVRE. $CuO,AzO^5,4HO$.

Équiv. = 1621,60 ou 129,72.

L'azotate neutre de deutoxyde de cuivre est un sel bleu, très-soluble dans l'eau et même déliquescent, soluble dans l'alcool; il se décompose par la chaleur, et donne d'abord de l'azotate de cuivre basique qui est vert et à peine soluble dans l'eau; une chaleur plus forte le transforme en deutoxyde de cuivre.

Il est réduit facilement, et quelquefois avec explosion, par le charbon.

Il agit vivement sur l'étain sous l'influence d'une faible chaleur. Si l'on enveloppe de l'azotate de cuivre avec une feuille d'étain, et qu'on le frappe avec un marteau sur un tas d'acier, l'étain s'oxyde avec ignition et se transforme en acide stannique.

On prépare l'azotate de cuivre en attaquant le cuivre par l'acide azotique étendu d'eau : $3Cu + 4AzO^5 = 3(AzO^5,CuO) + AzO^2$.

L'azotate de cuivre n'est pas connu à l'état anhydre : ce sel contient ordinairement 4 équivalents d'eau, et cristallise en prismes d'un bleu foncé. Quelquefois les cristaux sont d'un bleu plus clair, et contiennent 6 équivalents d'eau.

On connaît un azotate de cuivre quadribasique $AzO^5,4CuO$.

Le sous-azotate de cuivre, mis en digestion pendant quelques minutes avec de l'ammoniaque caustique, se décompose en produisant de l'azotate de cuivre ammoniacal et un précipité d'hydrate de bi-oxyde de cuivre d'un bleu d'azur. Cet hydrate retient quelques traces d'ammoniaque qu'il perd à 130° en devenant vert ; il a alors pour formule : CuO,HO.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution très-concentrée d'azotate de cuivre, on obtient, par l'évaporation ou le refroidissement de la dissolution, des cristaux d'un bleu d'azur qu'on doit considérer comme formés d'*amidure de cuivre* et d'azotate d'ammoniaque : $CuAzH^2,AzO^5,AzH^3,HO$ (M. Kane).

Ce sel est soluble dans l'eau, et cristallise par évaporation de la liqueur sans avoir éprouvé d'altération.

SULFATE DE BI-OXYDE DE CUIVRE. $CuO,SO^3,5HO$.

Équiv. = 1559,10 ou 124,72.

Le sulfate de bi-oxyde de cuivre est le plus important des sels de cuivre ; on lui donne souvent, dans le commerce, les noms de *vitriol bleu*, *couperose bleue*.

Ce sel est d'un très beau bleu ; il cristallise en parallélipipèdes obliques, contenant 5 équivalents d'eau. Sa densité est égale à 2,19. Il se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante ; sa dissolution est bleue ; il est complétement insoluble dans l'alcool.

Exposé à l'air sec, il s'effleurit, perd 2 équivalents d'eau et devient opaque : à 100°, il ne retient plus qu'un seul équivalent d'eau ; vers 200°, il se transforme en une poudre presque blanche, qui est du sulfate de cuivre anhydre ; cette poudre redevient bleue et se redissout lorsqu'on la met en contact avec l'eau. Le sulfate de cuivre, porté à une température plus élevée, se décompose complétement et laisse un résidu de deutoxyde de cuivre.

Le sulfate de cuivre hydraté peut se combiner en toutes proportions avec les sulfates de cobalt, de nickel et de zinc.

Lorsqu'on mêle à une dissolution de sulfate de cuivre un

grand excès de sulfate de fer, qui est isomorphe avec lui, on obtient, par l'évaporation et le refroidissement, des parallélipipèdes obliques d'un sel mixte, dans lequel le sulfate de cuivre, au lieu de contenir 5 équivalents d'eau, en renferme 7, comme le sulfate de fer lui-même. Réciproquement, les cristaux formés par un mélange de ces deux sels, dans lequel le sulfate de cuivre est en excès, contiennent, comme le sulfate de cuivre à l'état de liberté, 5 équivalents d'eau.

(*) Le sulfate de cuivre anhydre absorbe le gaz ammoniac sec, et forme le composé suivant : $(SO^3,CuO)^2,(AzH^3)^5$. Dissous dans l'ammoniaque liquide, le sulfate de cuivre laisse déposer des cristaux qui ont pour formule : $SO^3,CuO,2AzH^3,HO$.

Préparation. — On prépare le sulfate de cuivre :

1° En grillant les pyrites de cuivre et en les traitant ensuite par l'eau pour dissoudre le sulfate de cuivre formé : dans ce cas, le sulfate de cuivre contient presque toujours des sulfites de fer et de zinc : dans les usines à cuivre, on obtient ainsi, comme produit accessoire, de grandes quantités de sulfate de cuivre ;

2° En arrosant du cuivre avec de l'acide sulfurique faible, et laissant le métal se sulfatiser au contact de l'air ;

3° En faisant chauffer du cuivre avec de l'acide sulfurique concentré : $2(SO^3,HO)+Cu = 2HO+SO^3,CuO+SO^2$;

4° En décomposant le sulfate d'argent par du cuivre, dans l'opération de l'affinage des alliages d'argent, d'or et de cuivre.

Usages. — Le sulfate de cuivre est employé en médecine comme léger escarrotique ; il sert aussi à chauler les blés, en détruisant un champignon particulier, l'*uredo*, qui se développe dans les grains. Il sert à préparer les sels de cuivre insolubles qui s'obtiennent par double décomposition.

On l'emploie dans la teinture en noir, et dans la préparation de l'encre. La galvanoplastie en fait maintenant une consommation considérable.

Le sulfate de cuivre sert dans la préparation du *magistral* pour le traitement des minerais d'argent, dans le procédé d'amalgamation américaine.

Ce sel, privé par la chaleur de son eau de cristallisation, peut être employé pour concentrer l'alcool ; on le mêle en poudre fine avec ce liquide, et l'on distille le mélange après quelques heures de contact; l'eau est retenue par le sulfate de cuivre.

La plus grande partie du sulfate de cuivre qu'on trouve dans le commerce provient de l'affinage de l'argent.

CARBONATE DE CUIVRE BIBASIQUE $(CuO)^2,CO^2,HO$.

Equiv. = 1380,70 ou 110,45.

On obtient ce sel en précipitant à froid un sel de cuivre par

un carbonate alcalin. Il se présente sous la forme d'une poudre bleuâtre, volumineuse, qui devient grenue et prend une couleur verte lorsqu'on chauffe légèrement l'eau qui la tient en suspension ; elle perd alors 1 équivalent d'eau sans dégager d'acide carbonique, et se transforme en $(CuO)^2,CO^2,HO$ (M. Brunner).

Par une ébullition prolongée, ce sel perd son acide carbonique, et laisse déposer une poudre d'un brun noir qui est de l'oxyde anhydre CuO.

Le carbonate de cuivre bibasique monohydraté est employé dans la peinture à l'huile, sous le nom de *vert minéral.*

Ce sel existe dans la nature et constitue la *malachite.* Il est très-dur, d'une densité égale à 3,5; il peut recevoir un beau poli ; on l'emploie pour faire des objets d'art, tels que des coupes, des statuettes, etc. La malachite a pour forme principale un prisme droit rhomboïdal ; on la trouve quelquefois cristallisée régulièrement, mais en général en masses concentriques et compactes, à cassure soyeuse. Les plus beaux échantillons de malachite viennent des monts Ourals.

CARBONATE SESQUIBASIQUE HYDRATÉ. $(CuO)^3(CO^2)^2,HO$.

Equiv. = 2152,30 ou 172,18.

Ce sel existe dans la nature ; il est remarquable par sa belle couleur bleu foncé ; on le connaît sous les noms d'*azur de cuivre* et de *bleu de montagne* ou *azurite.* Il est d'un bleu de ciel quand il est réduit en poudre, et constitue les *cendres bleues naturelles.* La *pierre d'Arménie* est du quartz ou du calcaire imprégné de carbonate de cuivre sesquibasique. Ce carbonate de cuivre a été longtemps exploité à Chessy, près de Lyon ; mais ce gisement paraît épuisé.

On fabrique en Angleterre des *cendres bleues artificielles,* par un procédé qui est tenu secret. Ce carbonate présente la même composition que le *bleu de montagne,* il est toujours mêlé à des matières étrangères, et particulièrement avec du sulfate de chaux ; on l'emploie surtout dans la fabrication des papiers peints.

ARSÉNITE DE CUIVRE. $(CuO)^2AsO^3$.

Equiv. = 2230,70 ou 178,45.

Ce sel est hydraté, sa couleur est d'un beau vert. On le prépare par voie humide en précipitant un sel de cuivre par un arsénite alcalin. Il est employé en peinture et dans la fabrication des papiers peints sous le nom de *vert de Schéele.*

En faisant réagir l'acide arsénieux sur l'acétate de cuivre bibasique (vert-de-gris), on obtient un sel double d'un très-beau vert, que l'on nomme *vert de Schweinfurth,* et qui a pour

formule : $(CuO,C^4H^3O^3),(CuO)^2,AsO^3$. Ce corps est employé en peinture.

ALLIAGES DE CUIVRE.

Le cuivre se combine avec presque tous les métaux, et forme plusieurs alliages dont les arts tirent un grand parti.

Les alliages de cuivre et d'aluminium offrent un grand intérêt. Les alliages à 2 ou 3 p. 100 de cuivre sont employés pour la confection d'objets d'art de grande dimension, destinés à être ciselés. Ils sont beaucoup plus durs que l'aluminium et se prêtent beaucoup mieux que lui au travail du burin et du ciseau.

L'alliage à 10 p. 100 d'aluminium avec 90 de cuivre, désigné sous le nom de *bronze d'aluminium*, possède des propriétés curieuses et éminemment utilisables. Il est très-dur et très-ductile, se lamine à froid et surtout à chaud avec une perfection remarquable. Sa ténacité est presque aussi grande que celle de l'acier (M. Debray).

Le cuivre et le fer ne se combinent qu'avec difficulté. Cependant le produit brun qui provient de la réduction du sulfure double de cuivre et de fer, et que l'on nomme *cuivre noir*, doit être considéré comme un alliage de cuivre et de fer, qui renferme de petites quantités de soufre et de métaux étrangers.

ALLIAGES DE CUIVRE ET DE ZINC.

Les alliages de cuivre et de zinc sont employés en grande quantité dans l'industrie ; leur prix est moins élevé que celui du cuivre. On leur donne les noms de *laiton, cuivre jaune, or de Manheim, tombac, pinschbech, métal du prince Robert, similor, chrysocale.*

Le zinc, en s'alliant au cuivre, en pâlit la couleur ; employé en certaines proportions, il lui communique la teinte de l'or ; en proportions plus grandes, il lui donne une couleur d'un jaune verdâtre ; quand il entre pour plus de moitié dans l'alliage, il le rend gris bleuâtre.

En général, chacun de ces alliages a une densité plus grande que la moyenne des densités des deux métaux qui le constituent.

Ils sont plus fusibles que le cuivre ; lorsqu'on les chauffe en vase clos, ils perdent une quantité de zinc qui augmente avec la température à laquelle on les soumet. La calcination d'un alliage de zinc et de cuivre dans le moufle d'un fourneau d'un essayeur volatilise le zinc d'une manière complète ; aussi peut-on doser ce métal en chauffant le laiton pendant plusieurs heures dans un petit creuset rempli de poussier de charbon ; la proportion du zinc est indiquée par la perte de poids qu'éprouve l'alliage. Le bouton de cuivre rouge ne doit point diminuer de poids par une seconde cémentation dans du charbon.

Quand le laiton est fondu au contact de l'air, une partie du zinc s'oxyde ; en enlevant de temps en temps la couche d'oxyde qui recouvre le bain métallique, on parvient à oxyder tout le zinc.

Les alliages qui contiennent le tiers de leur poids de zinc sont très-ductiles et malléables à froid ; mais ils deviennent très-cassants à chaud.

Lorsque ces alliages sont destinés à être travaillés au tour, on y ajoute une certaine quantité de plomb pour leur donner de la *sécheresse*, et les empêcher de graisser la lime ; l'addition de l'étain, même en proportion très-faible, leur donne de la dureté.

Fabrication du laiton.

On emploie pour cette fabrication, comme matières propres à fournir le zinc, le zinc métallique, la calamine, les cadmies des hauts fourneaux et la blende grillée.

Le cuivre est ordinairement à l'état de *cuivre rosette* ; on y ajoute des débris d'ustensiles de toutes sortes de cuivre rouge ou de cuivre jaune.

Lorsqu'on emploie la calamine dans la fabrication du laiton, on obtient toujours un alliage qui ne renferme pas plus de 20 p. 100 de zinc, et que l'on nomme *arcot*. Comme le laiton ordinaire est formé de 66 de cuivre et de 34 de zinc, il est nécessaire d'ajouter à la masse une certaine quantité de zinc métallique.

On a généralement abandonné la fabrication du laiton avec la calamine ; on produit maintenant le laiton directement au moyen du cuivre et du zinc.

La fusion du laiton s'opère dans des creusets de terre réfractaire qui sont chauffés à la houille dans des fours de forme ovoïde.

Dans quelques usines françaises, on fabrique le laiton dans des fours à réverbère ; ce procédé permet de réaliser une économie de combustible, mais donne un déchet assez considérable sur les matières premières.

Lorsque le laiton est fondu et bien homogène, on le coule en planches ou en bandes de différentes grandeurs entre deux plaques de granit mobiles l'une sur l'autre.

Nous donnons ici la composition des principaux laitons employés dans le commerce.

	LAITON des TOURNEURS	LAITON des DOREURS.	LAITON pour LA TRÉFILERIE	CHRYSOCALE.
Cuivre	64,8	64,45	64,2	88
Zinc	32,8	32,44	33,1	6
Plomb	2,0	2,86	0,4	»
Etain	0,4	0,25	0,4	6

Le laiton qui doit être travaillé au marteau contient environ 70 de cuivre et 30 de zinc.

On donne le nom de *similor* à différents alliages qui présentent les compositions suivantes :

Cuivre...............	80	84	86	88
Zinc.................	20	16	14	12

Ces alliages ressemblent d'autant plus à l'or qu'ils contiennent moins de zinc.

On appelle ordinairement *tombac* ou *cuivre blanc*, un alliage qui se compose de 97 de cuivre, 2 de zinc et 1 d'arsenic ; il sert pour fabriquer des instruments de physique, des boutons, etc.

LAITON DES STATUES DES FRÈRES KELLER.

Cuivre..............................	91,22
Zinc................................	5,57
Etain...............................	1,78
Plomb...............................	1,43
	100,00

Cet alliage, qu'on doit regarder comme un des meilleurs bronzes des temps modernes, offre donc une composition intermédiaire entre celle du laiton et celle du bronze.

BRONZE.

Le *bronze* ou *airain* est presque toujours un alliage de cuivre et d'étain, mais souvent on y introduit une petite quantité de fer, de zinc et de plomb, et l'on obtient ainsi des alliages qui se rapprochent beaucoup du laiton ordinaire.

Le bronze était employé par les anciens pour la confection des instruments aratoires, des armes, etc., avant qu'ils connussent le fer et l'acier.

Cet alliage sert aujourd'hui pour faire des canons, des cloches, des statues, des objets moulés, des timbres d'horlogerie, des miroirs de télescopes, etc.

Le bronze est plus dur et plus fusible que le cuivre. Il s'oxyde moins facilement à l'air que ce métal. Sa densité est plus grande que la moyenne des densités des métaux dont il est formé : elle est comprise entre les nombres 8,76 et 8,87.

Lorsqu'on maintient le bronze fondu au contact de l'air, l'étain s'oxyde beaucoup plus rapidement que le cuivre, et ce dernier métal finit par rester pur. On peut encore retirer le cuivre du bronze en le chauffant avec une certaine quantité du même alliage préalablement oxydé.

Les alliages de cuivre et d'étain ont une grande tendance à se décomposer par *liquation*. Il se séparent même pendant la fusion en deux autres alliages : l'un avec excès d'étain qui surnage et qui est très-fusible ; l'autre plus lourd, qui est très-

riche en cuivre. La liquation qui a lieu pendant le refroidissement des alliages de cuivre et d'étain prouve qu'il est impossible d'obtenir de grandes pièces de bronze parfaitement homogènes. Cet inconvénient est très-grave dans la fonte des canons de bronze; car la pièce étant formée d'alliages de fusibilités différentes, après un certain nombre de coups, il s'y établit des *logements* ou *sifflets* qui nuisent à la solidité de la pièce et à la justesse du tir.

Le bronze présente la propriété curieuse d'acquérir par la trempe assez de malléabilité pour qu'on puisse le travailler au marteau; si on le laisse refroidir lentement en le soumettant au recuit, il devient dur, cassant et très-sonore (Darcet). On utilise cette propriété du bronze dans la fabrication des tamtams, des cymbales, des médailles, des monnaies. Les objets de bronze étant une fois coulés, sont trempés, et peuvent alors être travaillés au marteau, au tour, ou frappés au balancier; on leur rend ensuite leur dureté par le recuit.

COMPOSITION DES DIFFÉRENTS BRONZES.

Bronze des canons en France.......	Cuivre.....	100
	Etain..........	11
Tamtams et cymbales..............	Cuivre....	80
	Etain....	20
Miroirs des télescopes............	Cuivre..........	66
	Etain..........	33
Métal des cloches en Angleterre...	Cuivre.........	80
	Etain..........	10,1
	Zinc..........	5,6
	Plomb..	4,3
Métal des cloches en France..	Cuivre.........	78
	Etain..........	22
Médailles.........................	Cuivre..	94 à 96
	Etain..........	6 à 4
	Zinc..........	4 à 5 millièmes.

Les anciennes monnaies de cuivre en circulation en France sont actuellement remplacées par une monnaie de bronze formée de 90 parties de cuivre pur, 4 d'étain et 1 de zinc.

Les monnaies basses des pays étrangers, à part quelques exceptions très-rares, sont faites avec du cuivre rouge presque pur.

Les sous des colonies françaises, frappés sous le règne de Charles X, ont à peu près la composition du bronze des médailles.

Lorsque la proportion de l'étain dépasse 7 à 8 centièmes, les monnaies de bronze prennent beaucoup de dureté, et il est difficile de leur donner une belle empreinte.

Les *monnerons* ou *médailles de confiance*, frappés à la fin du règne de Louis XVI, sont remarquables par leur parfaite conservation et la délicatesse de leurs empreintes. Ces médailles étaient destinées à être échangées contre des assignats. Elles sont formées de 97 à 98 centièmes de cuivre, de 1 à 2 centièmes de zinc.

Comme la valeur du zinc est moindre que celle du cuivre, et surtout que celle de l'étain, les fondeurs en bronze en introduisent presque toujours une certaine quantité dans le bronze destiné au moulage ; la présence du zinc ne paraît pas, du reste, altérer les qualités des bronzes moulés.

Ces alliages, avant d'être livrés au commerce, sont souvent *bronzés,* c'est-à-dire recouverts d'un enduit qui, tout en modifiant leur couleur, tend à les préserver de l'altération.

Pour bronzer les médailles et leur donner l'apparence du bronze florentin, on les soumet à la préparation suivante :

On fait une pâte homogène avec 500 grammes de vert-de-gris, 475 grammes de sel ammoniac, 1 décilitre et demi à 2 décilitres de vinaigre fort ; on fait bouillir cette pâte pendant vingt minutes avec 8 à 10 litres d'eau dans une capsule de cuivre, et l'on décante le liquide clair.

On introduit dans une casserole de cuivre une partie de cette liqueur, et l'on y met les pièces à bronzer, en les séparant avec quelques morceaux de bois blanc, pour les empêcher d'adhérer entre elles ; une ébullition d'un quart d'heure suffit pour les bronzer.

La composition qui sert à mettre le cuivre au *vert antique* est formée d'un demi-litre de vinaigre blanc, $7^{gr},6$ de sel ammoniac, $7^{gr},6$ de sel marin, $15^{gr},2$ d'ammoniaque liquide ; elle s'applique au pinceau.

ÉTAMAGE DU CUIVRE ET DU LAITON.

L'étamage du cuivre se fait ordinairement en décapant les pièces avec du chlorhydrate d'ammoniaque, et en étendant au moyen d'un morceau d'étoupe, à la surface du métal convenablement chauffé, de l'étain pur ou bien un alliage d'étain et de plomb.

On étame dans quelques cas par voie humide. Le cuivre pur ne peut pas être étamé de cette manière ; mais le laiton, qui contient du zinc, se prête facilement à cette opération : c'est ainsi que l'on étame les épingles.

On commence par les décaper en les faisant chauffer avec une dissolution de crème de tartre ; on les introduit ensuite dans une bassine de cuivre à fond plat, dans laquelle on met de l'eau, de l'étain et de la crème de tartre ; on fait bouillir pendant une heure, et au bout de ce temps les épingles se trouvent parfaitement étamées.

La théorie de cette opération est facile à comprendre : sous l'influence de la chaleur, le bitartrate de potasse dissout l'étain avec dégagement d'hydrogène, et le zinc que contient le laiton détermine ensuite le dépôt de l'étain en couches très-minces à la surface des épingles.

(*) *Analyse du bronze et du laiton.*

Nous supposerons que l'alliage à analyser contient du cuivre, de l'étain, du zinc et du plomb.

L'alliage limé ou réduit en grenailles est traité à chaud par huit à dix fois son poids d'acide azotique à 22° Baumé, bien exempt d'acide chlorhydrique.

Le cuivre, le zinc et le plomb entrent en dissolution, tandis que l'étain est transformé en acide métastannique insoluble, dont on détermine le poids après l'avoir lavé et calciné. 127,2 d'acide métastannique ainsi obtenu représentent 100 de métal.

La liqueur et les eaux de lavage sont mêlées à un léger excès d'acide sulfurique pur, et évaporées presque à siccité, ou plutôt jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide azotique. Le résidu, traité par l'eau, s'y dissout à l'exception du sulfate de plomb qu'on recueille sur un petit filtre. 146,4 de ce sel correspondent à 100 de plomb.

On fait passer dans la liqueur un excès d'acide sulfhydrique qui précipite complétement le cuivre à l'état de sulfure ; ce précipité est lavé avec de l'eau contenant une petite quantité d'hydrogène sulfuré, afin de prévenir la sulfatisation : le dosage du cuivre à l'état de sulfure présentant des difficultés, on dissout le précipité dans l'acide azotique, on étend d'eau la liqueur, et on la traite par un excès de carbonate de potasse ou de potasse caustique. Le nouveau précipité lavé et calciné donne du deutoxyde de cuivre, d'où l'on déduit le poids du cuivre.

La dissolution dans laquelle on a fait passer de l'hydrogène sulfuré ne contient plus que du zinc. On la porte à l'ébullition, et lorsqu'elle ne manifeste plus aucune odeur, on la traite par un excès de carbonate de soude. Le zinc se précipite à l'état de carbonate basique, qu'on recueille sur un filtre, et qu'on calcine au rouge vif après l'avoir bien lavé. Le résidu est de l'oxyde de zinc pur, qui sert à calculer la proportion du zinc contenu dans l'alliage.

Il ne faut pas oublier que les sels ammoniacaux empêchent la précipitation du carbonate de zinc par les carbonates alcalins, et que l'acide azotique produit une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque en agissant sur l'étain, même quand ce métal est allié au cuivre. Il est donc important d'évaporer jusqu'à siccité le mélange de la dissolution de zinc et de carbonate de soude, afin de chasser la totalité du sel ammoniacal.

(*) MÉTALLURGIE DU CUIVRE.

Les minerais de cuivre exploités sont le cuivre natif, le cuivre oxydulé, le deutoxyde de cuivre, le cuivre carbonaté, le sulfure de cuivre, et principalement le sulfure de cuivre et

de fer, nommé *pyrite cuivreuse*, qui a pour formule : Cu^2S,Fe^2S^3.

On exploite aussi les minerais connus sous le nom de *cuivre gris*, qui sont les sulfures doubles d'arsenic, d'antimoine, de cuivre, contenant ordinairement du fer et du zinc. Les cuivres gris renferment en outre de l'argent en quantité exploitable.

Le minerai est d'abord débarrassé, par des préparations mécaniques, de la gangue avec laquelle il est mélangé.

On le soumet ensuite au grillage. Une partie du soufre se volatilise, tandis que l'autre se dégage à l'état d'acide sulfureux ou forme de l'acide sulfurique qui s'unit aux oxydes de fer et de cuivre. On enlève par des lavages les sulfates de fer et de cuivre ainsi formés; on laisse séjourner les eaux de lavage avec de la ferraille qui précipite le cuivre qu'on soumet ensuite à un affinage.

Pendant le grillage, l'arsenic se dégage en partie à l'état d'acide arsénieux et de sulfure d'arsenic ; le reste de l'arsenic forme des arséniates métalliques. Le fer et le cuivre s'oxydent partiellement; une certaine quantité de pyrite échappe à l'action de l'oxygène.

Le minerai grillé est fondu avec du charbon et une matière siliceuse ; une partie de l'oxyde de cuivre est réduite, et le cuivre s'unit aux sulfures non décomposés pour produire ce que l'on appelle des *mattes*, tandis que l'oxyde de fer se combine avec la silice et forme un silicate irréductible par le charbon. Cette réaction est fondée sur ce que le cuivre a plus d'affinité pour le soufre que n'en a le fer, tandis que le fer a plus d'affinité pour l'oxygène, surtout en présence de l'acide silicique, le protoxyde de fer étant une base énergique.

La silice joue donc un rôle des plus importants dans la métallurgie du cuivre ; elle se combine avec le protoxyde de fer et le préserve ainsi de la réduction, tandis que le deutoxyde de cuivre est réduit et finit par abandonner tout son cuivre à la matte: ainsi, par un grillage en présence de la silice et du charbon, le cuivre reste dans les mattes, tandis que le fer passe dans les scories. Tel est le principe de la métallurgie du cuivre.

La figure 125 représente le fourneau à réverbère qui est employé dans le grillage des minerais de cuivre. La voûte est très-surbaissée; le minerai est introduit dans les trémies *a*, *b*, qui le laissent tomber de temps en temps sur la sole du fourneau.

La première matte renferme déjà moins de fer et moins de soufre que le minerai de cuivre ; on la soumet alors à une série de grillages, dont le nombre s'élève jusqu'à huit ou dix, quand l'opération s'exécute en tas à l'air libre, ou entre trois murs, sur une aire battue, ce qui s'appelle *griller en cases*.

Pendant ces grillages répétés, les mattes se débarrassent peu à peu des corps étrangers, et l'on obtient par une dernière fonte du *cuivre noir*.

Le cuivre noir est soumis à l'affinage, qui lui enlève le soufre,

le fer, le plomb, l'antimoine qu'il contient, et le transforme en *cuivre rosette*.

Le cuivre rosette contient une certaine quantité de sous-oxyde de cuivre Cu^2O, qui lui ôte une partie de sa malléabilité.

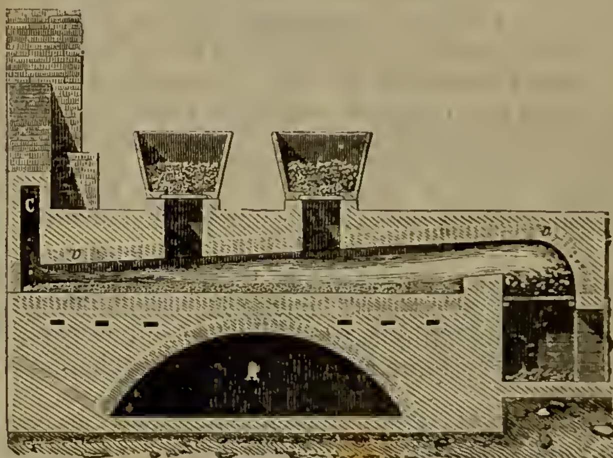


Fig. 125.

Pour avoir du cuivre malléable, on fond le cuivre rosette en maintenant sa surface couverte de charbon de bois, et on l'agite avec une branche de bois vert.

La purification du cuivre se fait souvent par une méthode qui présente une grande analogie avec la coupellation. Quand le minerai de cuivre est argentifère, tout l'argent se retrouve dans le *cuivre noir*. On l'en retire par la méthode dite *de liquation*, qui consiste à mêler au cuivre fondu une certaine quantité de plomb, et à refroidir brusquement l'alliage coulé en disques, de manière à obtenir un mélange intime de cuivre, plomb et argent. On réchauffe ensuite très-lentement ces disques, et, dès que la température est assez élevée, le plomb s'en écoule, entraînant avec lui tout l'argent. Le cuivre ainsi dépouillé est raffiné comme à l'ordinaire.

MERCURE. Hg.

Équiv. = 1250 ou 108.

Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire. Il est presque aussi blanc et aussi éclatant que l'argent.

Soumis à une température de — 40°, il se solidifie et cristallise en octaèdres. Pendant l'expédition du capitaine Parry dans

les mers du Nord, on put examiner les propriétés physiques du mercure solide, et l'on reconnut que ce métal prend place à côté du plomb et de l'étain, quant à la malléabilité, à la ductilité et à la ténacité.

Les expériences de M. Thilorier ont confirmé et étendu les résultats observés par le capitaine Parry. En soumettant au froid produit par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther plusieurs kilogrammes de mercure, M. Thilorier a constaté que ce métal peut être laminé, et qu'il est facile d'en faire des médailles, dont quelques-unes furent même frappées au balancier. Le mercure solidifié produit, lorsqu'on le met sur la peau, la même sensation qu'un corps chaud, et la désorganise presque immédiatement.

Le mercure n'a ni odeur ni saveur sensibles : il est très-dilatable; de 0 à 100°, sa dilatation est à peu près proportionnelle aux quantités de chaleur qu'il absorbe. La densité du mercure à 0° est égale à 13,596; celle du mercure solidifié est exprimée par 14,391.

Le mercure retient habituellement une certaine quantité d'air et d'eau dont on ne le débarrasse que par une ébullition

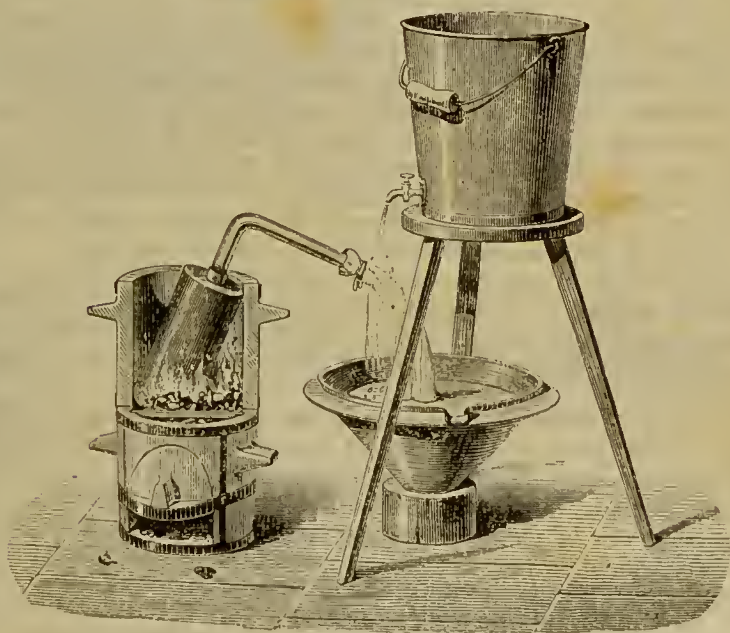


Fig. 126.

prolongée. Ce métal bout à la température de 350° du thermomètre à air; la densité de sa vapeur est égale à 6,976 (M. Dumas).

On profite de la volatilité du mercure pour le distiller dans les bouteilles de fer forgé qui servent à transporter ce métal, et

qui, dans ce cas, font l'office de cornues; la bouteille communique avec une terrine remplie d'eau au moyen d'un canon de fusil courbé qui porte à son extrémité un linge mouillé (*fig.* 126). Dans les laboratoires, cette distillation se fait souvent dans les cornues de verre ordinaires.

La présence de certains métaux, comme le plomb, l'étain, retarde beaucoup la distillation du mercure, tandis que d'autres métaux, comme le platine, paraissent l'accélérer (M. Millon). Les métaux qui retardent la distillation du mercure sont les métaux oxydables, comme le plomb et l'étain, qui viennent former à la surface du bain métallique une pellicule d'oxyde ; les premières bulles de vapeur qui se forment traversent difficilement cette pellicule; une couche d'huile ou de matière résineuse agit de la même manière (M. Barreswil).

Les métaux étrangers passent en quantité notable à la distillation, de sorte que cette opération n'est utile que pour purifier du mercure très-impur; le plus souvent on purifie le mercure sans le distiller, en l'agitant simplement avec de l'acide azotique étendu qui dissout les métaux et les oxydes qu'il peut tenir en dissolution; on laisse agir l'acide pendant vingt-quatre heures au moins : il se produit d'abord de l'azotate de mercure qui est décomposé par les métaux étrangers; ces métaux entrent en dissolution et le mercure se précipite. Le mercure peut aussi être débarrassé de l'étain avec lequel il est quelquefois mêlé, en le faisant légèrement chauffer avec de l'acide chlorhydrique du commerce qui dissout l'étain sans attaquer le mercure.

Le mercure n'émet pas sensiblement de vapeurs quand il est suffisamment refroidi; ses vapeurs sont très-sensibles à la température de 20 ou 25°; la présence de la vapeur d'eau facilite beaucoup la production de ces vapeurs (M. Stromeyer).

Le mercure exerce une action lente, mais délétère, sur l'économie animale, et produit des tremblements et des salivations, que l'on remarque souvent chez les ouvriers exposés au contact direct du mercure ou aux émanations de vapeurs mercurielles.

Lorsque le mercure est pur, il ne mouille presque aucun corps; cette propriété peut servir à reconnaître sa pureté. Mais lorsqu'il tient en dissolution des métaux étrangers, tels que le cuivre, l'étain, le plomb, il mouille les vases de verre : on dit alors qu'*il fait la queue*. En promenant le mercure impur sur le verre, on le voit se diviser en globules allongés qui laissent derrière eux une pellicule grise adhérente au verre.

Le mercure amalgamé à 1/4000 de plomb forme, dans les tubes, une surface plane; on peut s'en servir pour graduer des instruments de verre.

Lorsqu'on le mélange avec des corps gras, le mercure prend une couleur grise plus ou moins foncée, *s'éteint* et se convertit en un corps noir, que plusieurs chimistes ont considéré comme du protoxyde de mercure, mais qui paraît être du mercure très-divisé.

Lorsqu'on chauffe le mercure au contact de l'air à une tem-

pérature de 350°, on en détermine l'oxydation et il se produit du bi-oxyde de mercure. Le mercure ne décompose l'eau à aucune température.

Les acides étendus sont sans action sur le mercure, l'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque pas même à chaud, mais l'acide sulfurique concentré produit dans ces circonstances de l'acide sulfureux et du sulfate de mercure; l'acide azotique moyennement concentré donne du bi-oxyde d'azote pur et de l'azotate de mercure.

Le mercure s'allie avec un grand nombre de métaux; ces alliages sont appelés *amalgames*.

Usages. — Le mercure est utilisé en médecine; il sert à la construction des thermomètres, baromètres, manomètres, etc., à l'étamage des glaces, à la préparation du cinabre. Il est souvent employé dans l'extraction des métaux précieux par amalgamation. En Californie, on en consomme chaque année environ 100,000 kilogrammes, qui servent à séparer l'or de la gangue quartzeuse dans laquelle il se trouve.

OXYDES DE MERCURE.

Le mercure se combine avec l'oxygène en deux proportions: on connaît un protoxyde Hg^2O, et un deutoxyde HgO.

(*) PROTOXYDE DE MERCURE. Hg^2O.

OXYDULE.

Équiv. = 2600 ou 208.

Cet oxyde est très-peu stable, mais il forme des sels bien définis; lorsqu'on précipite un sel de protoxyde de mercure par la potasse, on obtient un précipité noir qui est ordinairement un mélange de mercure et de deutoxyde. En regardant ce précipité à la loupe, on y reconnaît facilement la présence du mercure métallique (M. Guibourt).

On l'obtient en versant lentement, dans une dissolution alcoolique de potasse, de l'azotate de protoxyde de mercure (M. Duflos).

Le protoxyde de mercure est une poudre noire, insoluble dans l'eau, qui se décompose en mercure et en deutoxyde, sous l'influence de la lumière ou d'une température de 100°. Il ne s'amalgame pas avec l'or ou l'argent lorsqu'il ne contient pas de mercure libre.

DEUTOXYDE DE MERCURE. HgO.

Équiv. = 1350 ou 108.

Propriétés. — Le deutoxyde de mercure peut être jaune ou

rouge; l'oxyde jaune non calciné est attaqué par le chlore avec beaucoup plus de facilité que l'oxyde rouge.

L'oxyde jaune se combine à froid avec l'acide oxalique, tandis que l'oxyde rouge n'est pas attaqué par cet acide (M. Millon). Une dissolution alcoolique de bichlorure de mercure convertit l'oxyde jaune en oxychlorure noir, tandis qu'elle n'agit pas sur l'oxyde rouge.

L'oxyde de mercure est légèrement soluble dans l'eau; cette dissolution verdit le sirop de violettes; chauffé à une température peu élevée, cet oxyde prend une teinte brune, presque noire, mais revient à sa couleur primitive par le refroidissement; vers 400°, il se décompose en oxygène et en mercure.

Cet oxyde doit être considéré comme un oxydant assez énergique; il détone quand on le chauffe avec du soufre; il transforme le chlore en acide hypochloreux, et l'acide sulfureux en acide sulfurique.

La lumière le décompose lentement, en dégage de l'oxygène, et le ramène à l'état métallique.

L'oxyde rouge de mercure sert en médecine; il entre dans la composition de plusieurs pommades employées surtout dans les maladies des yeux.

Le deutoxyde de mercure s'obtient parfaitement pur en introduisant du mercure dans un matras et en portant ce métal à une température assez élevée pour qu'il soit constamment en ébullition; le col du matras doit être long et effilé, afin que les vapeurs mercurielles se condensent sur ses parois, sans qu'il y ait perte. Le mercure absorbe l'oxygène de l'air et se transforme peu à peu en petites écailles cristallines d'un beau rouge foncé, que les anciens chimistes nommaient *précipité per se*.

On prépare encore l'oxyde de mercure rouge cristallisé en soumettant l'azotate de mercure à une calcination ménagée. L'état de ce sel exerce une grande influence sur les propriétés physiques du deutoxyde de mercure. L'azotate de mercure en poudre donne un oxyde pulvérulent jaune orangé. L'azotate en gros cristaux fournit aussi un oxyde d'un jaune orangé, mais cristallin. Pour avoir le deutoxyde rouge et cristallin, comme l'exige le commerce, il faut calciner de l'azotate de deutoxyde de mercure en petits cristaux (Gay-Lussac).

L'oxyde de mercure anhydre peut être obtenu par voie humide, en décomposant du bichlorure de mercure par un excès de potasse, de soude ou d'eau de chaux. L'oxyde préparé par cette dernière méthode est toujours jaune et amorphe.

(*) AZOTURE DE MERCURE. HgAz.

Equiv. = 3925 ou 314.

L'azoture de mercure a été obtenu en soumettant pendant plusieurs heures à l'influence du gaz ammoniac l'oxyde de mercure préparé par voie humide (M. Plantamour).

Lorsque cet oxyde est saturé d'ammoniaque à la température ordinaire, on le chauffe à 130° dans un bain d'huile, en le soumettant en même temps à l'influence d'un rapide courant d'ammoniaque. On doit continuer le dégagement d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se degage plus de vapeur d'eau.

L'azoture de mercure ainsi préparé n'est pas absolument pur; il retient toujours une certaine quantité d'oxyde de mercure ; pour le purifier, on le lave avec de l'acide azotique très-étendu, qui ne dissout que l'oxyde de mercure.

L'azoture de mercure est une poudre d'un brun foncé ; lorsqu'on le chauffe au delà de 130°, il détone avec une grande violence : il détone aussi par le choc du marteau et par le contact de l'acide sulfurique concentré ; les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique étendus le dissolvent lentement en formant des sels de mercure et des sels ammoniacaux.

(*) OXYDE AMMONIO-MERCURIQUE $(HgO)^3,HgAzH^2$.

Équiv. = 5300 ou 440.

L'ammoniaque et l'oxyde de mercure peuvent se combiner directement, et produire une véritable base double, qui forme avec tous les acides des sels bien définis. L'oxyde de mercure ammoniacal a été découvert par Thénard et Fourcroy ; ses propriétés et sa composition ont été déterminées par M. Millon.

L'oxyde ammonio-mercurique s'obtient en faisant agir de l'ammoniaque sur de l'oxyde de mercure ; la réaction est rapide lorsqu'on emploie de l'oxyde de mercure sous la modification jaune ; elle est, au contraire, assez lente quand on opère sur de l'acide rouge de mercure.

Le produit de cette réaction est un corps jaunâtre qui se décompose à la lumière ; il décrépite quand on le triture dans un mortier, sans jamais faire entendre de détonation violente ; il se déshydrate et devient anhydre lorsqu'on le chauffe à 130° ; il prend alors une teinte brune.

L'oxyde ammonio-mercurique est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Une dissolution de potasse ne le décompose qu'à chaud et en dégage de l'ammoniaque.

Cet oxyde possède des affinités chimiques assez énergiques ; il se combine avec les acides carbonique, sulfurique, oxalique ; il chasse l'ammoniaque de ses combinaisons salines. Cette dernière réaction peut être utilisée pour préparer les sels d'oxyde ammonio-mercurique.

L'oxyde ammonio-mercurique anhydre résulte de la combinaison de 4 équivalents d'oxyde de mercure et de 1 équivalent d'ammoniaque, ou de 3 équivalents d'oxyde de mercure et de 1 équivalent d'amidure de mercure et de 1 équivalent d'eau, $4HgO,AzH^3=3HgO,HgAzH^2,HO$; à l'état hydraté, il est représenté par la formule suivante : $4HgO,AzH^3,2HO$.

Quand on le chauffe à 130°, il se forme 1 équivalent d'eau aux dépens de l'oxygène de l'oxyde et de l'ydrogène de l'ammoniaque, et la base anhydre est alors représentée par la formule : $3HgO,HgAzH^2$.

CARACTÈRES DES SELS DE MERCURE

Les sels de mercure au minimum et les sels au maximum possèdent un certain nombre de caractères communs; ils peuvent être neutres, acides ou basiques. Les sels neutres rougissent la teinture de tournesol.

Tous les sels de mercure sont volatils ou décomposables par une chaleur modérée : les métaux facilement oxydables, tels que le fer, le zinc, le cuivre, l'étain, le plomb, précipitent le mercure de ses dissolutions, le plus souvent à l'état d'amalgalme.

Le protochlorure d'étain réduit avec facilité les sels de mercure.

La présence des matières organiques masque souvent les réactions des sels de mercure, mais le cuivre précipite toujours le mercure à l'état métallique. Chauffés avec de la potasse, de la soude ou de la chaux, ces sels sont décomposés, et il s'en sépare du mercure coulant, facile à distinguer de tous les autres métaux.

SELS DE PROTOXYDE DE MERCURE.

Le meilleur moyen d'obtenir un sel de mercure au minimum, c'est de traiter à froid le mercure en excès par l'acide azotique.

Les sels neutres sont incolores; ils prennent une teinte jaune en devenant basiques.

Quelques sels de protoxyde de mercure sont décomposés par l'eau; il se forme un sel acide qui reste en dissolution, et un sel basique qui se précipite.

Ces sels produisent avec les réactifs les précipités suivants :

Potasse. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

(*) *Carbonate de potasse.* — Précipité gris, devenant noir par l'ébullition.

(*) *Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité gris, devenant noir par un excès de réactif.

(*) *Phosphate de soude.* — Précipité blanc de phosphate de mercure.

(*) *Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc.

(*) *Cyanoferride.* — Précipité rouge-brun, devenant blanc avec le temps.

(*) *Tannin.* — Précipité jaune.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Zinc. — Précipité gris, qui est un amalgame de zinc.

Cuivre. — Précipité blanc, qui forme sur le cuivre une tache blanche disparaissant par la chaleur.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Précipité blanc de protochlorure de mercure, insoluble dans l'eau et dans les acides, soluble dans le chlore, noircissant dans l'ammoniaque. Lorsqu'on précipite l'azotate de protoxyde de mercure par l'acide chlorhydrique en excès, et qu'on porte la liqueur à l'ébullition, l'acide chlorhydrique forme de l'eau régale avec l'acide azotique mis en liberté, et le protochlorure, qui s'est d'abord précipité, se dissout en se transformant en bichlorure de mercure.

(*) *Iodure de potassium.* — Précipité jaune verdâtre, noircissant par un excès de réactif et se dissolvant ensuite.

(*) *Chromate de potasse.* — Précipité d'un rouge vif.

Les réactifs que l'on emploie ordinairement pour reconnaître les sels de protoxyde de mercure sont l'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins.

SELS DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

Les sels de deutoxyde de mercure sont incolores ; les sels basiques sont jaunes ; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité jaune d'oxyde de mercure anhydre, insoluble dans un excès de réactif.

(*) *Ammoniaque.* — Précipité blanc, soluble dans un grand excès de réactif.

(*) *Carbonate de potasse.* — Précipité rouge, insoluble dans un excès de réactif.

(*) *Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité blanc.

(*) *Phosphate de soude.* — Précipité blanc.

(*) *Acide oxalique.* — Précipité blanc.

(*) *Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc, se décomposant à l'air en bleu de Prusse et en cyanure de mercure.

(*) *Tannin.* — Pas de précipité.

Acide sulfhydrique. — Précipité d'abord d'un blanc sale, puis d'un jaune rougeâtre, et enfin noir, si l'acide sulfhydrique est en excès.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Même réaction ; le précipité est insoluble dans un excès de réactif.

Iodure de potassium. — Précipité rouge vif, soluble dans un un excès d'iodure alcalin et dans un excès de sel mercuriel.

Chromate de potasse. — Précipité jaune-rouge.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Pas de précipité.

Pour reconnaître si une dissolution contient à la fois des sels de protoxyde de mercure et des sels de bi-oxyde, on l'étend d'eau, et l'on y verse de l'acide chlorhydrique en excès, qui forme, avec le protoxyde de mercure, du protochlorure inso-

luble, qu'on sépare en filtrant. Si la liqueur claire produit un précipité rouge avec l'iodure de potassium et un précipité jaune avec la potasse ou la chaux en excès, on peut être certain que la dissolution contenait un mélange de sels de mercure au minimum et au maximum.

PROTOCHLORURE DE MERCURE. Hg^2Cl.

Équiv. = 2943,75 ou 235,5.

Le protochlorure de mercure est souvent appelé en médecine *calomel*, *calomélas*, *mercure doux*, etc.

Il est blanc, inodore, insipide ; il cristallise en prismes à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces ; il est volatil, mais moins que le bichlorure.

Ce corps est insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool ; il faut employer 12000 parties d'eau bouillante pour dissoudre 1 partie de protochlorure de mercure. Il devient phosphorescent par le frottement. Sa densité est égale à 7,156.

Les alcalis le colorent en noir; les chlorures alcalins, le sel ammoniac, surtout en présence des matières organiques, peuvent le transformer en mercure et en bichlorure de mercure (MM. Mialhe et Selmi). Ces réactions sont très-importantes au point de vue des applications thérapeutiques du calomel.

Le protochlorure de mercure est décomposé par la lumière : il devient gris et se change en un mélange de mercure et de bichlorure.

Le chlore le dissout en le transformant en bichlorure de mercure. L'eau régale agit de la même manière.

Le protochlorure est soluble dans le sulfate d'ammoniaque, tandis que l'azotate d'ammoniaque n'en dissout que des traces. (M. Wittstein.)

L'acide chlorhydrique concentré le transforme par l'ébullition en mercure et en bichlorure. L'acide azotique le dissout à chaud avec production de vapeurs rutilantes; il se forme un mélange de bichlorure et d'azotate de bi-oxyde de mercure.

Le protochlorure se combine aisément avec le gaz ammoniac sec, et donne naissance à un composé qui a pour formule : Hg^2Cl,AzH^3. Le protochlorure de mercure, traité par l'ammoniaque liquide, produit un précipité gris qui a pour composition : $Hg^2Cl,HgAzH^2$. (M. Kane.)

Le calomel est usité en médecine comme vermifuge et purgatif; on l'emploie aussi dans les maladies vénériennes et scrofuleuses.

Préparation. — On prépare le protochlorure de mercure en ajoutant 1 équivalent de mercure à 1 équivalent de bichlorure.

On broie du bichlorure de mercure avec de l'eau et du mercure, dans un mortier de bois; lorsque le mercure est *éteint*, on

fait sécher le mélange à l'étuve, on l'introduit dans un matras à fond plat, et on le porte à une température modérée. Le protochlorure se volatilise et vient se condenser dans la partie froide du matras où il forme un pain que l'on enlève en cassant le vase.

Le protochlorure de mercure peut encore être préparé en chauffant un mélange de sel marin et de sulfate de protoxyde de mercure : $ClNa + SO^3,Hg^2O = SO^3,NaO + Hg^2Cl$.

Comme il est difficile d'obtenir du protosulfate de mercure pur, en attaquant du mercure en excès par l'acide sulfurique, on remplace le protosulfate par un mélange de mercure et de sulfate de deutoxyde.

Le protochlorure de mercure est presque toujours employé en médecine dans un grand état de division qui le rend plus actif; on lui donne alors le nom de *mercure doux à la vapeur*.

Le procédé que l'on suit depuis longtemps en Angleterre pour obtenir le protochlorure de mercure très-divisé, et qui a été employé pour la première fois en France par M. Soubeiran, consiste à faire arriver les vapeurs de protochlorure de mercure dans un réservoir assez grand pour qu'elles soient condensées avant d'être en contact avec les parois du récipient. On peut employer comme condensateur une fontaine de grès qui communique par un tube latéral très-court avec le vase distillatoire.

Comme le protochlorure de mercure contient toujours une certaine quantité de bichlorure de mercure, qui est un poison très-actif, il est indispensable d'enlever ce dernier corps par des lavages à l'eau bouillante on lave ordinairement le mercure doux jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par l'acide sulfhydrique.

BICHLORURE DE MERCURE (SUBLIMÉ CORROSIF). HgCl.

Équiv. = 1693,75 ou 135,5.

Le bichlorure de mercure est soluble dans l'eau.

Ce corps est d'un blanc satiné, transparent; sa saveur est âcre et désagréable; il rougit le tournesol : on doit le considérer comme un poison très-violent. Il est plus volatil que le protochlorure de mercure. 100 parties d'eau à 10° dissolvent 6,57 de bichlorure; à 20°, 7,39 parties; à 50°, 11,34 parties; à 80°, 24,3 parties; et à 100°, 53,96 parties. (M. Poggiale.) Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau; il se dissout dans 3 parties d'alcool froid. L'éther sulfurique le dissout facilement et l'enlève même à l'eau.

Le bichlorure de mercure cristallise dans l'eau et dans l'alcool; sa forme primitive est le prisme droit rhomboïdal, les cristaux obtenus par sublimation sont des octaèdres rectangulaires. Dans les deux cas, ses cristaux sont anhydres. Trituré

avec du mercure, il se change en protochlorure. Il est décomposé à la température ordinaire par le zinc, le fer, le cuivre. Il n'est pas décomposé par l'acide sulfurique, ou du moins cet acide n'agit sur lui qu'avec beaucoup de lenteur, même à chaud.

L'acide azotique, et surtout l'acide chlorhydrique, le dissolvent facilement sans lui faire subir d'altération.

Une dissolution concentrée de chlorure de calcium, maintenue pendant quelque temps en ébullition avec du bi-oxyde de mercure, donne naissance à du bichlorure de mercure et à un précipité d'hydrate de chaux. En présence d'une grande quantité d'eau, la chaux, en réagissant sur le sublimé corrosif, précipite au contraire de l'oxyde de mercure (M. Hochstetter).

Les bicarbonates forment, dans une dissolution de bichlorure de mercure, un précipité blanc d'oxychlorure de mercure qui devient bientôt d'un rouge foncé.

Les alcalis caustiques, employés en quantité insuffisante pour décomposer complétement le bichlorure de mercure, le transforment aussi en oxychlorure de mercure.

On obtient encore des oxychlorures de mercure en faisant bouillir une dissolution de sublimé corrosif avec de l'oxyde de mercure.

Les cristaux de bichlorure de mercure ne noircissent pas au soleil; mais lorsqu'on expose leur dissolution à l'influence des rayons solaires, elle devient acide et laisse déposer du protochlorure de mercure.

Les corps combustibles réduisent facilement le bichlorure de mercure sous l'influence de la lumière.

L'ammoniaque forme, dans la dissolution de bichlorure de mercure, un précipité blanc de *chloramidure* de mercure dont nous donnerons plus loin la composition.

Le bichlorure de mercure est complétement précipité de ses dissolutions par l'albumine; aussi a-t on proposé ce dernier corps comme antidote du sublimé corrosif. Toutefois, le remède n'est efficace que s'il est promptement administré.

Le bichlorure de mercure, traité par une dissolution alcoolique d'iode, donne par l'évaporation des cristaux rouges de biiodure de mercure.

Préparation. — Le bichlorure de mercure peut être préparé en soumettant à la sublimation un mélange de sulfate de bi-oxyde de mercure et de sel marin : comme le sulfate de mercure que l'on emploie contient toujours une certaine quantité de sel de protoxyde, qui, en présence du sel marin, formerait une quantité équivalente de protochlorure de mercure, on ajoute au mélange un peu de peroxyde de manganèse, qui transforme par son oxygène le sulfate de protoxyde en sulfate de bi-oxyde.

On opère, en général, sur un mélange de 5 parties de sulfate de mercure, 5 parties de chlorure de sodium sec, et 1 partie de peroxyde de manganèse. On l'introduit dans des matras de

verre à fond plat, qui sont chauffés par un bain de sable et enterrés jusqu'au col. Le bain de sable est placé sous une hotte dont le tirage est énergique. On chauffe d'abord doucement, afin de chasser l'humidité; quand le mélange est desséché, on enlève une partie du sable pour laisser les matras couverts seulement à moitié, et l'on augmente le feu, qui doit toujours être conduit avec précaution.

La sublimation dure de huit à dix heures. Quand elle est terminée, on donne un coup de feu pour fondre le sublimé et donner de la cohérence à la masse. On laisse refroidir lentement les matras, et on les casse ensuite pour retirer le bichlorure qui s'est condensé dans leur partie froide.

Usages. — Le sublimé corrosif est employé dans les maladies syphilitiques; c'est un médicament dangereux, que l'on ne doit appliquer qu'avec une grande prudence. Le produit résultant de l'action de l'albumine sur le sublimé corrosif est complétement imputrescible, de là le principal usage du chlorure de mercure ; il sert à conserver les objets d'histoire naturelle et d'anatomie. On l'emploie aussi en médecine, à très-petite dose.

(*) CYANURE DE MERCURE. HgCy ou HgC^2Az.

Équiv. = 1575 ou 126.

Le cyanure de mercure est un corps blanc, très-pesant, inodore ; il cristallise en prismes à base carrée, qui sont tantôt opaques, tantôt transparents, et qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation ; une température peu élevée le décompose en mercure et en cyanogène : c'est ainsi qu'on obtient le cyanogène dans les laboratoires. Le cyanure de mercure est peu soluble dans l'alcool, mais se dissout facilement dans l'eau, surtout dans l'eau bouillante ; sa dissolution est neutre.

Il a la saveur des sels de mercure, et doit être considéré comme un poison très-violent.

Le mercure a une telle affinité pour le cyanogène, que l'oxyde de mercure décompose tous les cyanures, même celui de potassium ; il se forme du cyanure de mercure et de la potasse.

La potasse bouillante présente la propriété curieuse de dissoudre le cyanure de mercure, sans le décomposer.

Les acides qui décomposent le cyanure de mercure sont les acides chlorhydrique, iodhydrique et sulfhydrique ; l'acide azotique le dissout sans l'altérer ; l'acide sulfurique le transforme en une masse blanche et transparente, semblable à la colle d'amidon.

Une dissolution bouillante de cyanure de mercure peut dissoudre de l'oxyde de mercure et former des combinaisons cristallisables de cyanure et d'oxyde, qui ont pour formules : HgCy,HgO — HgCy,3HgO.

Le cyanure de mercure forme des combinaisons facilement

cristallisables avec plusieurs chlorures, bromures et iodures.

Préparation. — Si l'on met de l'acide cyanhydrique en contact avec de l'oxyde de mercure, les deux corps se combinent avec dégagement de chaleur, et forment de l'eau et du cyanure de mercure.

On prépare ordinairement le cyanure de mercure en faisant bouillir 2 parties de bleu de Prusse réduit en poudre fine, avec 1 partie d'oxyde rouge de mercure et 8 parties d'eau ; on filtre la liqueur et on l'évapore jusqu'à ce qu'elle cristallise : dans cette opération, le fer s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'oxyde de mercure et cède son cyanogène au mercure. Comme la liqueur filtrée contient souvent du fer qui pourrait être entraîné avec le cyanure de mercure, on la fait digérer avec de l'oxyde de mercure qui précipite l'oxyde de fer. On filtre de nouveau la liqueur ; et, pour la saturer complétement d'acide cyanhydrique, on y fait passer de l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'elle commence à sentir fortement l'acide cyanhydrique; on la concentre ensuite jusqu'à ce qu'elle cristallise.

On peut préparer le cyanure de mercure en traitant de l'oxyde de mercure par de l'acide cyanhydrique faible qu'on obtient en distillant jusqu'à siccité un mélange de 15 parties de cyanoferrure de potassium, 13 parties d'acide sulfurique concentré, et 100 parties d'eau. Les produits volatils sont reçus dans un récipient qui contient 90 parties d'eau; on met à part une petite quantité d'acide cyanhydrique distillé, on sature le reste par 16 parties d'oxyde de mercure, et l'on verse ensuite l'acide qui a été mis en réserve, pour détruire l'oxycyanure formé. (M. Winkler.)

Le cyanure de mercure peut encore être obtenu en faisant bouillir 2 parties de cyanoferrure de potassium avec 15 parties d'eau et 3 parties de sulfate de deutoxyde de mercure ; il se forme du sulfate de potasse, du cyanure de fer, et du cyanure de mercure qui cristallise par le refroidissement de la liqueur.

(*) SULFURES DE MERCURE.

Le soufre forme, avec le mercure, des composés qui correspondent aux oxydes, et qui ont pour formules : Hg^2S et HgS.

(*) PROTOSULFURE. Hg^2S.

Équiv. = 2700 ou 216.

Le protosulfure de mercure, de même que le protoxyde de mercure, est très-peu stable; il se décompose avec une grande facilité en mercure métallique et en bisulfure; lorsqu'on l'examine à la loupe, on y reconnaît souvent des globules de mercure.

Ce corps est noir, insoble dans l'eau; il se décompose par la chaleur en mercure et en bisulfure. On le prépare en précipitant l'acétate de protoxyde de mercure par l'acide sulfhydrique; on doit le laver à l'eau froide et le dessécher à la température ordinaire, au-dessus de l'acide sulfurique.

(*) BISULFURE DE MERCURE. HgS.

Équiv. = 1450, ou 116.

Ce sulfure est appelé ordinairement *cinabre* quand il est en masses cristallines, et *vermillon* quand il est divisé.

Le deutosulfure de mercure existe sous deux états isomériques différents : il peut être rouge ou noir; dans les deux cas, il présente exactement la même composition.

Le cinabre est d'un rouge violacé quand il est en masses, et d'un rouge clair très-vif quand il est réduit en poudre impalpable.

Il est insoluble dans l'eau; il se volatilise sans entrer en fusion à une température peu élevée.

Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se grille très-facilement, s'enflamme, dégage de l'acide sulfureux et des vapeurs de mercure. Il est réduit par l'hydrogène et le charbon; il cède son soufre à un grand nombre de métaux, tels que le fer, le cuivre, l'antimoine, l'étain, le zinc, etc. Aussi l'emploie-t-on souvent dans les laboratoires comme agent de sulfuration.

Les acides l'attaquent difficilement : son meilleur dissolvant est l'eau régale.

Il est réduit par les alcalis et les carbonates alcalins, et dégage des vapeurs de mercure.

Plusieurs oxydes le décomposent sous l'influence de la chaleur, brûlent son soufre et régénèrent du mercure. Le deutoxyde de mercure le décompose avec une grande facilité.

Préparation. — Le sulfure noir de mercure s'obtient en faisant arriver un courant d'acide sulfhydrique en excès dans un sel de mercure au maximum.

Pour préparer le *cinabre*, on emploie le procédé suivant :

On commence par produire un corps noir qui porte le nom d'*éthiops minéral*, en chauffant à une température modérée 150 parties de soufre avec 950 parties de mercure ; il est important de chauffer avec précaution, sinon le soufre et le mercure se combineraient vivement avec une sorte d'explosion.

Il suffit de soumettre ensuite l'éthiops minéral à la sublimation pour le transformer en cinabre.

Le cinabre sublimé, broyé avec de l'eau, et réduit en poudre très-fine, donne le *vermillon*.

Le vermillon qui vient de la Chine est remarquable par sa belle teinte. Ce corps ne paraît pas avoir été produit par la pulvérisation du cinabre, mais bien par voie humide, en faisant agir le soufre sur le mercure en présence d'une dissolution alcaline.

Pour préparer le vermillon par voie humide, on peut prendre 300 parties de mercure et 114 de soufre, les triturer d'abord à froid pendant deux ou trois heures, et ajouter ensuite à la masse 75 parties de potasse et 400 parties d'eau. Le mélange doit être maintenu à une température de 50° environ. Au bout de quelques heures, le précipité, qui était noir, prend une belle couleur rouge. Aussitôt qu'il a pris la teinte convenable, on le lave à grande eau. (M. Brunner.)

La théorie de cette opération n'est pas encore bien connue ; on suppose qu'il se forme d'abord un sulfosel résultant de la combinaison du sulfure de mercure avec le sulfure de potassium, qui se décompose ensuite au contact de l'air en hyposulfite alcalin et en sulfure de mercure très-divisé.

On peut aussi admettre que le soufre forme avec la potasse un hyposulfite et un polysulfure qui, sous l'influence de la chaleur, cède au mercure une partie de son soufre pour produire directement le vermillon.

On obtient encore un vermillon de belle qualité, en chauffant ensemble 300 parties de mercure et 114 parties de soufre; il se forme ainsi du sulfure de mercure que l'on pulvérise, et que l'on fait chauffer dans une étuve à 50° ou 60°, pendant plusieurs jours, avec 75 parties de potasse dissoutes dans 450 parties d'eau.

On prépare un vermillon d'une belle teinte par le procédé suivant :

On sublime le cinabre ordinaire préalablement mélangé avec la centième partie de son poids de sulfure d'antimoine ; on le réduit en une poudre fine qu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec une dissolution de foie de soufre (sulfure de potassium). On lave le précipité avec de l'eau, on le met en digestion avec de l'acide chlorhydrique, et on le lave une dernière fois avec de l'eau. (M. Vœhler.)

Lorsque le vermillon obtenu par la voie humide a été chauffé pendant trop longtemps avec de la potasse et du soufre, il perd sa belle couleur rouge et devient brun ; mais alors il suffit de le faire bouillir dans l'eau pour le convertir de nouveau en un très-beau vermillon.

Le vermillon est souvent mêlé par fraude à du minium, du colcothar, de la brique pilée ou du sulfure d'arsenic. On constate la présence des trois premiers corps en chauffant le mélange au rouge ; le sulfure de mercure seul se volatilise. Quant au sulfure d'arsenic, on le reconnaît à l'odeur alliacée qu'il répand, lorsqu'on le chauffe sur des charbons.

A Idria, on fabrique en grand le sulfure de mercure, en mêlant 85 parties de mercure avec 15 parties de soufre. On fait tourner le mélange dans de petits tonneaux de bois, pendant

trois heures et demie ; on obtient ainsi une masse noire que l'on sublime dans des vases de fonte. Le cinabre se condense dans des chapiteaux de terre cuite.

État naturel. — Le sulfure de mercure existe à l'état natif; c'est de ce minéral qu'on extrait le mercure.

Le sulfure de mercure naturel est tantôt d'un brun très-foncé, presque noir, tantôt d'un beau rouge. Il cristallise ordinairement en prismes hexaèdres. On le trouve aussi en masses amorphes.

Il peut être transparent, translucide ou opaque. Il est tendre et cassant ; sa densité est 8,098.

A Idria, le cinabre est souvent mêlé de mercure natif. La teneur moyenne des minerais est de 86 pour 100 de mercure.

(*) AZOTATES DE PROTOXYDE DE MERCURE.

L'acide azotique et le protoxyde de mercure peuvent se combiner en plusieurs proportions; on a signalé cinq combinaisons différentes de l'acide azotique avec le protoxyde de mercure. (M. Lefort.)

(*) AZOTATE NEUTRE. $Hg^2O,AzO^5,2HO$.

Équiv. = 3500 ou 280.

Ce sel s'obtient en dissolvant un excès de mercure dans de l'acide azotique froid ; il se dépose par le refroidissement en beaux cristaux incolores. Il est décomposé par l'eau froide en sous-azotate qui se précipite, et en azotate acide qui reste en dissolution.

(*) SOUS-AZOTATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE. $2AzO^5,3Hg^2O,3HO$.

Ce sel se produit dans les mêmes circonstances que l'azotate neutre, lorsque le mercure est en grand excès ; il se dépose de ses dissolutions en gros cristaux incolores.

En traitant les sels précédents par de l'eau tiède, on obtient un azotate de mercure bibasique, qui a pour formule : $AzO^5,2Hg^2O$.

(*) AZOTATES DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

L'acide azotique peut se combiner avec le deutoxyde de mercure en plusieurs proportions.

Lorsqu'on dissout du bi-oxyde de mercure dans de l'acide azotique en excès, on obtient une liqueur sirupeuse qui tient en dissolution un sel ayant pour composition : $AzO^5,HgO,2HO$. M. Millon.)

On prépare le même sel en faisant réagir l'acide azotique en excès sur le mercure.

En conservant pendant longtemps la liqueur sirupeuse ainsi obtenue, elle laisse déposer des cristaux volumineux qui ont pour formule : $2AzO^5,HgO,HO$.

Quand on sature de l'acide azotique par un excès d'oxyde de mercure, ou qu'on traite l'azotate sirupeux par de l'oxyde de mercure récemment précipité, on forme un sel qui a pour composition : $AzO^5,2HgO,HO$.

Enfin, les trois azotates précédents sont décomposés par l'eau, et donnent d'abord un azotate basique, qui a pour formule : $AzO^5,3HgO,HO$; par des lavages prolongés, à l'eau bouillante, ce sel se transforme en oxyde rouge de mercure.

En traitant une dissolution d'azotate de mercure par de l'ammoniaque, on obtient un sel blanc insoluble, qu'on doit considérer comme de l'azotate ammonio-mercurique : $AzO^5,4HgO,AzH^3,HO$ (M. Soubeiran). D'autres analyses ont conduit à regarder ce précipité comme formé d'amidure de mercure et d'azotate tribasique de mercure ; il aurait pour formule : $AzO^5,3HgO,HgAzH^2$. Cette formule diffère de la précédente par 1 équivalent d'eau. (M. Kane.)

Les azotates de bi oxyde de mercure, mis en contact avec du mercure, dissolvent peu à peu ce métal, même à froid, et passent à l'état de sels de protoxyde : $AzO^5,HgO + Hg = AzO^5,Hg^2O$.

(*) SULFATES DE MERCURE.

L'acide sulfurique concentré attaque le mercure sous l'influence de la chaleur, dégage de l'acide sulfureux, et forme, suivant la proportion du métal, un sel de protoxyde ou un sel de deutoxyde.

(*) SULFATE DE PROTOXYDE DE MERCURE. SO^3,Hg^2O.

Équiv. = 3100 ou 248.

On prépare ce sel en chauffant le mercure en excès avec l'acide sulfurique ; l'acide doit être porté à une température peu élevée pour éviter la production du sulfate de bi-oxyde de mercure.

Ce sel exige, pour se dissoudre, 500 parties d'eau froide et 300 parties d'eau bouillante. Il cristallise en prismes blancs volumineux ; il est transformé, sous l'influence d'une petite quantité d'alcali, en un sous-sel gris qui est insoluble.

(*) SULFATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE. SO^3,HgO.

Équiv. = 1850 ou 148.

Ce sel se prépare en faisant bouillir 5 parties d'acide sulfurique avec 4 parties de mercure.

Il cristallise en aiguilles blanches qui attirent l'humidité ; il est décomposé par l'eau froide, et donne naissance à un sel jaune tribasique qui a pour formule : $SO^3,3HgO$, et que l'on nommait autrefois *turbith minéral*. La liqueur contient un sel très-acide qu'on peut faire cristalliser en l'évaporant.

Une dissolution d'acide sulfhydrique, versée dans un excès de sulfate de mercure, y produit un précipité blanc, floconneux, formé de sulfure de mercure et d'un sulfate basique : $SO^3,2HgO,HgS$. Un excès d'hydrogène sulfuré transforme cette combinaison en sulfure noir de mercure HgS.

Le sulfate neutre de bi-oxyde de mercure, SO^3,HgO, traité par un excès d'ammoniaque caustique, produit une poudre blanche, légère (*turbith ammoniacal*), qui est formée de 1 équivalent d'amidure de mercure et de 1 équivalent de sulfate tribasique de mercure $SO^3,3HgO,HgAzH^2$: ce corps est le sulfate de la base ammonio-mercurique. Les alcalis caustiques ne le décomposent pas, mais le monosulfure de potassium l'attaque facilement.

(*) FULMINATE DE MERCURE (POUDRE D'HOWARD). $(HgO)^2, Cy^2O^2$.

Équiv. = 3550 ou 284.

Ce sel est le produit principal de l'action de l'alcool sur l'azotate acide de mercure. Il se forme également lorsqu'on décompose une dissolution de fulminate d'argent par le mercure.

Pour préparer le fulminate de mercure, on fait dissoudre 1 partie de mercure dans 12 parties d'acide azotique à 38 ou 40° Baumé, et l'on ajoute peu à peu à la dissolution 11 parties d'alcool à 85 ou 88° centésimaux. On entretient le mélange à l'ébullition, dont on modère la vivacité, en ajoutant de temps en temps une petite quantité d'alcool mis en réserve. Quand la dissolution commence à se troubler et à dégager d'abondantes vapeurs blanches, on cesse de chauffer, et l'on abandonne la liqueur à elle-même.

On obtient par le refroidissement de petits cristaux d'un blanc jaunâtre, solubles dans 130 parties d'eau bouillante. Ces cristaux sont ordinairement employés dans cet état pour faire des amorces fulminantes, mais qu'on peut obtenir en belles aiguilles incolores, en les dissolvant dans l'eau bouillante, et abandonnant de nouveau la dissolution à elle-même. Un kilogramme de mercure produit en fabrique 1000 à 1200 grammes de fulminate (1).

Pendant la réaction de l'azotate acide de mercure sur l'alcool, il se forme de l'acide carbonique, du bi-oxyde d'azote et de l'acide hypo-azotique, des éthers acétique, formique, azoteux,

(1) A Montreuil, dans la capsulerie du gouvernement, chaque opération se fait avec 300 grammes de mercure, 3kil,180 d'acide azotique à 40°, et à peu près 2 litres 1/2 d'alcool à 99° centésimaux.

et peut-être de l'éther azotique, de l'aldéhyde, des acides formique, acétique, oxalique, homolactique.

L'opération se fait dans des cornues de verre, et les produits volatils qui contiennent une grande quantité d'alcool échappé à la réaction sont condensés avec soin. On peut les décomposer par de l'hydrate de chaux qui régénère de l'alcool qu'on fait rentrer dans la fabrication du fulminate de mercure ; on peut aussi remplacer directement par ces produits une partie de l'alcool qui sert à décomposer la dissolution acide d'azotate de mercure.

Il est important d'observer les proportions données, car, avec un excès d'azotate de mercure, on n'obtient qu'un précipité caséeux d'oxalate de mercure.

Le fulminate de mercure est inodore, d'une saveur styptique et métallique ; il est sans action sur les réactifs colorés. Frotté légèrement contre un corps dur, il détone avec violence ; aussi ne doit-on le toucher qu'avec des cartes ou des baguettes de bois. Humecté avec 5 parties d'eau, il détone encore par le choc du fer contre le fer, mais la partie frappée brûle seule et sans flamme.

Le fulminate de mercure est une des poudres les plus brisantes que l'on connaisse. Les armes les plus solides ne pourraient résister à son action ; elles seraient toutes brisées, ou mises hors de service au bout de peu de temps.

Si l'on place l'une contre l'autre sur du papier, ou même l'une sur l'autre, une traînée de fulminate de mercure et une traînée de poudre à tirer, et qu'on mette le feu au fulminate, la poudre à tirer sera dispersée, et on la retrouvera presque en entier. Si l'on met au contraire le feu à la poudre à tirer, dès que l'inflammation sera parvenue au fulminate, ce corps dispersera instantanément le reste de la poudre, avant que l'inflammation ait pu l'atteindre. Ces observations démontrent que la combustion du fulminate de mercure est plus rapide que celle de la poudre. Un mélange intime de fulminate et de pulvérin brûle, au contraire, en totalité. (Gay-Lussac, Aubert et Pélissier.)

Le fulminate de mercure est employé en grande quantité pour la fabrication des amorces ou capsules fulminantes.

Pour faire ces capsules, on commence par laver avec soin le fulminate, et on le broie lorsqu'il est encore mêlé avec un excès d'eau ; on le passe à travers un tamis pour le séparer des corps étrangers qu'il pourrait contenir accidentellement. On le laisse ensuite égoutter, et, quand il ne contient plus que 20 pour 100 d'eau environ, on le mêle avec les 2/5 de son poids de nitre ou de pulvérin, en broyant ce mélange sur une table de marbre avec une molette de bois de gaïac.

L'addition du salpêtre présente plusieurs avantages incontestables. Elle augmente la flamme de l'amorce et empêche la combustion d'être instantanée : elle atténue la violence de l'explosion du fulminate, qui briserait rapidement les cheminées des fusils ; en outre, la présence du nitre ou du pulvérin diminue le danger du grenage et du séchage de la poudre fulminante.

On introduit le mélange fulminant dans les capsules de cuivre, au moyen de dispositions ingénieuses qui permettent de charger à la fois un nombre considérable de capsules.

Les capsules des fusils de munition sont recouvertes d'une mince couche de vernis qui les préserve de l'humidité.

Les capsules au fulminate de mercure, généralement employées aujourd'hui, doivent être préférées, surtout pour la conservation des armes, à celles qui sont faites avec un mélange de chlorate de potasse, de soufre et de charbon. Ces dernières crassent beaucoup les armes, et corrodent le fer.

La pyroxyline mêlée à la poudre, ou mieux au chlorate de potasse, peut servir à préparer des amorces fulminantes.

ALLIAGES DE MERCURE OU AMALGAMES.

Le mercure ne s'allie pas, en général, avec les métaux dont le point de fusion est très-élevé, tels que le fer, le manganèse, le nickel, le cobalt, le chrome, etc. Il se combine cependant avec le platine quand ce dernier métal est très-divisé.

Les almalgames sont liquides lorsque le mercure est en grand excès, et solides lorsque le métal allié prédomine. Ils peuvent cristalliser, et forment des combinaisons à proportions constantes.

Tous les amalgames sont décomposés par la chaleur ; quand on les chauffe, le mercure se volatilise.

Le mercure s'allie facilement avec le potassium et le sodium, et donne des amalgames qui décomposent l'eau.

AMALGAMES D'ÉTAIN.

L'amalgame formé de 1 partie d'étain et de 10 parties de mercure est liquide, mais moins coulant que le mercure. Celui qui contient 1 partie d'étain et 3 parties de mercure est mou et cristallise facilement ; l'amalgame formé de parties égales de mercure et d'étain est solide. On observe, en général, une contraction dans la combinaison de l'étain avec le mercure, excepté dans l'amalgame qui est formé de 1 partie d'étain et de 2 parties de mercure.

Les amalgames d'étain sont brillants et ne s'altèrent pas à l'air ; ils servent à passer les glaces au *tain*.

Pour faire cette opération, on étend une feuille d'étain sur une table horizontale ; on verse du mercure sur toute l'étendue de cette feuille, de manière à former une couche de 1 centimètre d'épaisseur. On glisse alors une glace de manière à couper cette couche en deux, ce qui empêche l'interposition des bulles d'air ; on charge la glace de poids, l'excès de mercure s'écoule, et, au bout de quelques jours, la surface du

verre s'est recouverte d'une pellicule adhérente d'un amalgame qui contient environ 4 parties d'étain et 1 de mercure.

AMALGAMES DE BISMUTH ET DE CUIVRE.

Le bismuth s'amalgame très-facilement. Quand le mercure est en excès, l'amalgame est liquide et peut dissoudre beaucoup de plomb sans se solidifier ; aussi introduit-on souvent par fraude du plomb ou du bismuth dans le mercure ; mais alors le mercure *fait toujours la queue.*

L'amalgame, formé de 1 partie de bismuth et de 4 parties de mercure, présente la propriété curieuse d'adhérer fortement aux corps avec lesquels on le met en contact. Lorsqu'on verse cet amalgame dans un ballon bien sec et un peu chaud, et qu'on le promène sur toute la surface du vase, on produit un étamage qui est souvent très-beau.

Le cuivre forme un amalgame que les dentistes ont employé comme mastic pour les dents. Cet amalgame possède des propriétés remarquables : chauffé à une température voisine de l'ébullition du mercure, il se gonfle et se recouvre de mercure ; mais broyé dans un mortier, il se ramollit et peut être pétri entre les doigts, même longtemps après son refroidissement. Au bout d'un certain temps, il devient très-dur et possède une texture cristalline à grain fin.

On le prépare en dissolvant du mercure dans l'acide sulfurique, et en triturant le sulfate obtenu avec du cuivre en poudre et de l'eau à 65°.

(*) MÉTALLURGIE DU MERCURE.

Les minerais de mercure se réduisent à deux, qui sont le mercure natif et le mercure sulfuré (*cinabre*). On les trouve surtout dans les grès, les schistes argilo-bitumineux, les calcaires compactes superposés au terrain houiller appartenant principalement au terrain jurassique.

La métallurgie du mercure est très-simple : elle consiste à réduire le minerai de mercure par le fer ou la chaux, ou bien à soumettre le sulfure de mercure à un grillage, qui transforme le soufre en acide sulfureux et qui isole le mercure :



$$HgS + 2O = SO^2 + Hg.$$

A Idria et à Almaden, on extrait le mercure par le second moyen ; la seule différence que présentent les deux exploitations consiste dans la forme des appareils où le métal se condense.

La figure 127 représente l'appareil que l'on emploie à Almaden pour l'extraction du mercure. Le minerai est placé en AB et soumis au grillage qui transforme le sulfure de mercure en acide sulfureux et en mercure : les vapeurs de mercure se con-

densent dans une série d'allonges de terre *abc* appelées *aludels*. Le mercure condensé se réunit dans une rigole, d'où il coule dans un réservoir. Quant aux vapeurs non condensables, elles sortent par la cheminée.

A Idria, le minerai est décomposé par le grillage comme à



Fig. 127.

Almaden ; mais les appareils de condensation sont mieux disposés. Le minerai est placé, suivant sa grosseur, sur plusieurs soles placées au-dessus d'un foyer *aa bb*, et la poussière est mise

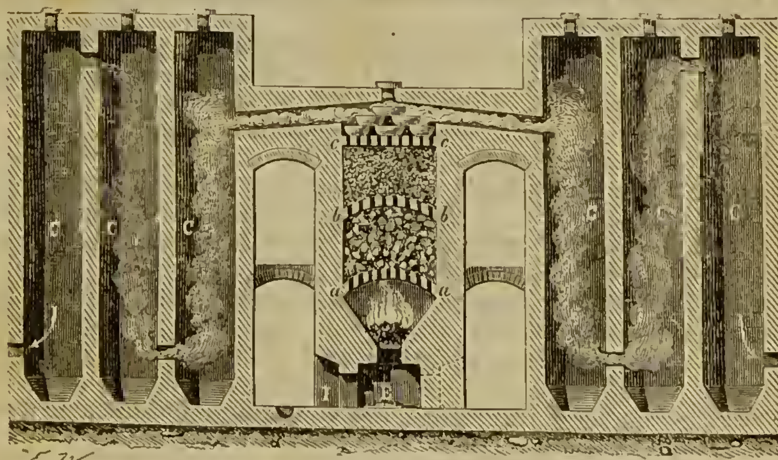


Fig. 128.

dans des tets à la partie la plus élevée ; les vapeurs de mercure se condensent dans une série de chambres de condensation C, dont l'air est continuellement refroidi par un courant d'au froide(*fig.* 128).

Les mines d'Almaden en Espagne, d'Idria en Carniole, sont les plus importantes : la Hongrie, la Transylvanie, le duché des

Deux-Ponts, possèdent aussi des mines de mercure ; on exploite également le mercure en Chine, au Japon et au Pérou, et dans l'Amérique septentrionale, en Californie.

Dans le *duché des Deux-Ponts*, où le sulfure de mercure est mêlé de calcaire, on chauffe le minerai avec sa gangue dans des cornues de terre, munies d'allonges et placées les unes à côté des autres dans le même fourneau.

Le sulfure de mercure est décomposé par la chaux, et donne du mercure en même temps que du sulfure de calcium et du sulfate de chaux :

$$4HgS + 4CaO = 3CaS + CaO,SO^3 + 4Hg.$$



ARGENT.

Équiv. = 1350 ou 108.

L'argent est de tous les métaux le plus blanc, et celui qui peut prendre le plus beau poli. Lorsqu'il a été précipité d'une dissolution par un autre métal, il se présente sous la forme d'une éponge blanche, composée de grains cristallins qui s'agrégent par la pression et le martelage. Lorsqu'on le fond et qu'on le laisse refroidir lentement, il cristallise en octaèdres volumineux ou en cubes.

L'argent n'a ni odeur ni saveur. Il est un peu plus dur que l'or et plus mou que le cuivre ; en l'alliant avec une petite quantité de cuivre, on lui donne de la dûreté ; après l'or, c'est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux.

Il occupe le quatrième rang parmi les métaux pour la ténacité : un fil de 2 millimètres de diamètre exige un poids de 85 kilogrammes pour se rompre. Il est un peu moins lourd que le plomb ; sa densité est égale à 10,2743 ; cette densité augmente par l'écrouissage, et peut s'élever à 10,544.

L'argent entre en fusion à une température qui correspond à peu près à 1000° centig. ; il est peu volatil ; sa volatilité augmente considérablement en présence d'un courant de gaz. L'argent se vaporise rapidement sous l'influence de la chaleur produite à l'aide d'une forte lentille ou d'un chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.

Dans les ateliers d'affinage des métaux précieux où l'on fond chaque jour de grandes masses d'argent, on évite les pertes considérables qui résulteraient de la volatilisation et de l'entraînement mécanique de ce métal en faisant communiquer les fourneaux de fusion avec des conduits en maçonnerie de 25 à 30 mètres de longueur, qui débouchent, avant de s'engager dans la cheminée de l'usine, dans de grandes chambres, d'où l'on retire de temps en temps des poussières argentifères.

Lorsqu'on fond de l'argent dans un creuset de terre, on re-

marque souvent des globules métalliques adhérents au couvercle, qui proviennent de la volatilisation de l'argent.

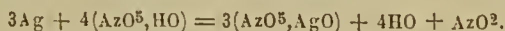
L'argent ne s'oxyde ni dans l'air sec ni dans l'air humide ; il ne se ternit à l'air que sous l'influence des vapeurs sulfureuses. L'argent en éponge devient incandescent dans un courant d'hydrogène, lorsqu'on le chauffe à 130°.

L'argent pur, maintenu en fusion pendant quelque temps, a la propriété de dissoudre une certaine quantité d'oxygène et de l'abandonner en se solidifiant (M. Lucas). La quantité d'oxygène absorbé peut être de vingt-deux fois le volume de l'argent; la présence d'une petite quantité de cuivre fait perdre à l'argent la propriété d'absorber l'oxygène. L'argent ne dissout pas de traces d'azote (Gay-Lussac).

Lorsqu'on laisse refroidir à l'air l'argent qui a absorbé de l'oxygène, le gaz qui se dégage au moment de la solidification du métal, détermine souvent une projection d'argent qui se solidifie aussitôt en formant une sorte de végétation métallique : on dit alors que l'argent *roche*.

La dissolution de l'oxygène dans l'argent ne saurait être considérée comme résultant d'une véritable combinaison ; il faudrait admettre, en effet, qu'une telle combinaison ne peut exister qu'au rouge, ce qui serait sans exemple en chimie; et, de plus, l'oxygène et l'argent s'y trouveraient unis dans des rapports bien différents de ceux qu'on observe dans des composés définis; car le calcul indique, dans l'argent fondu et saturé d'oxygène, à peine quelques millièmes en poids de ce gaz.

L'argent n'est attaqué que par un petit nombre d'acides. Son meilleur dissolvant est l'acide azotique qui produit de l'azotate d'argent et du deutoxyde d'azote pur :



$$3Ag + 4(AzO^5,HO) = 3(AzO^5,AgO) + 4HO + AzO^2.$$

L'acide sulfurique étendu n'attaque pas l'argent ; mais l'acide concentré le dissout en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide phosphorique ne l'attaque que par voie sèche.

L'acide chlorhydrique chaud et concentré attaque sensiblement l'argent, surtout s'il est en contact avec du platine, et forme un sous-chlorure d'argent; il se dégage en même temps de l'hydrogène. L'eau régale le change rapidement en chlorure.

L'acide sulfhydrique attaque l'argent à la température ordinaire et le transforme en sulfure : une lame d'argent que l'on plonge dans une dissolution de cet acide devient immédiatement noire.

Les acides végétaux sont sans action sur l'argent.

L'argent n'est pas altéré par les alcalis caustiques, les carbonates, les azotates et les chlorates alcalins : aussi se sert-on souvent de creusets d'argent pour attaquer les silicates par ces diverses substances. Quand on maintient un silicate alcalin en fusion dans un creuset d'argent, il se forme une petite quantité d'oxyde d'argent qui colore le silicate en jaune.

Le contact prolongé de l'argent et du sel marin en fusion donne lieu à une quantité notable de chlorure d'argent.

L'argent divisé, chauffé avec le deutoxyde de cuivre, l'acide plombique, le minium, le peroxyde de manganèse, etc., ramène au minimum ces divers oxydes.

L'argent se dissout à chaud dans le sulfate de sesqui-oxyde de fer en ramenant ce sel à l'état de sulfate de protoxyde : $Ag + 3SO^3,Fe^2O^3 = SO^3,AgO + 2(SO^3,FeO)$. Lorsque la dissolution se refroidit, l'argent se précipite en petits cristaux brillants, et le sulfate de sesqui-oxyde de fer se régénère (M. Wœhler).

L'argent se combine directement avec le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic. Il absorbe à une température blanche plus de phosphore qu'il ne peut en retenir à une chaleur moins forte ; aussi, quand on sature l'argent de phosphore, il se dégage, au moment du refroidissement, une certaine quantité de phosphore qui brûle dans l'air avec éclat (Pelletier).

Le chlore n'est absorbé que lentement par l'argent. La dissolution de sel marin peut dissoudre, au contact de l'air, une certaine quantité d'argent, et former un chlorure double de sodium et d'argent ; la liqueur devient alcaline. Ce fait explique l'altération qu'éprouvent les vases d'argent dans lesquels on fait bouillir des dissolutions de chlorures alcalins.

L'argent se combine directement, même à froid, avec le brôme et l'iode ; il s'allie à un grand nombre de métaux.

Pour préparer de l'argent pur, on dissout l'argent monétaire ou de coupelle dans l'acide azotique, et l'on précipite la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique. On lave et on dessèche le chlorure d'argent ; on en fond 100 parties avec 70,4 de craie et 4,2 de charbon, dans un creuset de terre que l'on chauffe au rouge vif. L'argent se rassemble en culot au fond du creuset ; il est recouvert par de l'oxychlorure de calcium, dont on le sépare facilement en brisant le creuset :



$$AgCl + 2(CaO,CO^2) + C = (CaCl,CaO) + CO + 2CO^2 + Ag.$$

L'argent forme, avec l'oxygène, les oxydes suivants :

Sous-oxyde d'argent	Ag^2O
Protoxyde d'argent	AgO.
Peroxyde d'argent	AgO^2.

(*) SOUS-OXYDE D'ARGENT, Ag^2O.

Équiv. = 2800 ou 224.

Cet oxyde a été obtenu en faisant passer un courant d'hydrogène sur du citrate d'argent chauffé à 100° : il se forme de l'eau et du citrate de sous-oxyde d'argent. La dissolution de ce sel est brune ; lorsqu'on la traite par la potasse, elle donne un précipité noir de sous-oxyde d'argent.

Ce sous-oxyde est très-peu stable ; une faible chaleur le décompose en oxygène et en argent métallique ; il forme avec l'acide chlorhydrique un chlorure brun (Ag^2Cl). Les autres acides ne se combinent pas avec le sous-oxyde d'argent, et le dédoublent en protoxyde qui se dissout et en argent métallique.

L'ammoniaque le décompose facilement.

Sous-chlorure d'argent Ag^2Cl.

PROTOXYDE D'ARGENT. AgO.

Équiv. = 1450 ou 116.

Le protoxyde d'argent se prépare en traitant de l'azotate d'argent par de la potasse en excès ou par de l'eau de baryte. Il se précipite une poudre d'un gris olivâtre, qui par une dessiccation à 60° prend une teinte d'un brun foncé.

La teinte jaune que présente l'oxyde d'argent, au moment de sa précipitation, semble indiquer qu'il existe un hydrate de cet oxyde ; mais cet hydrate est très-instable, et se décompose même pendant les lavages ou par une dessiccation à + 60°.

L'oxyde d'argent est une base puissante qui sature complétement les acides les plus énergiques : ainsi l'azotate d'argent est neutre aux réactifs colorés. Il est légèrement soluble dans l'eau pure ; cette dissolution possède une réaction alcaline, elle verdit le sirop de violettes et ramène au bleu le papier rouge de tournesol.

L'oxyde d'argent est complétement insoluble dans la potasse et dans la soude. Il se dissout dans les flux vitreux et les colore en jaune.

Une faible chaleur lui fait perdre tout son oxygène, et le transforme en argent métallique.

L'oxyde d'argent se décompose sous l'influence de la lumière, et se change en un corps noir qui paraît être de l'argent très-divisé, ou du sous-oxyde d'argent ; il se produit en même temps un dégagement d'oxygène.

L'eau en dissout $\frac{1}{3000}$.

L'oxyde d'argent peut s'unir à l'oxyde de plomb ; quand on verse de la potasse caustique dans une dissolution d'un sel d'argent préalablement mêlée avec un excès d'un sel de plomb, il se forme un précipité jaune, $AgO,2PbO$, qui est indécomposable par la potasse.

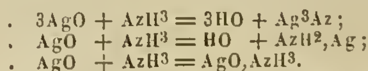
L'ammoniaque forme, avec l'oxyde d'argent, un corps très-fulminant, qui a été découvert par Berthollet, et qui est connu sous le nom d'*argent fulminant*. On prépare l'argent fulminant en mettant en contact pendant quelques heures une dissolution concentrée d'ammoniaque avec de l'oxyde d'argent récemment précipité et encore humide. L'oxyde devient noir ; on décante alors le liquide ; on place de petites quantités de la poudre noire qui s'est formée sur plusieurs morceaux de papier non collé, et on laisse sécher spontanément.

On peut encore obtenir l'argent fulminant en dissolvant de l'azotate d'argent dans de l'ammoniaque et en précipitant la liqueur par de la potasse.

L'argent fulminant comprimé avec un corps dur, même lorsqu'il est encore humide, détone avec violence. Il fulmine même sous l'eau, lorsqu'on le frotte avec un corps dur, et peut déterminer la rupture des vases qui le contiennent. Lorsque l'argent fulminant est sec, il détone par le contact d'une barbe de plume. Il est très-soluble dans l'ammoniaque ; cette dissolution se décompose spontanément, laisse déposer de l'argent métallique, et dégage de l'azote.

L'argent fulminant est décomposé par plusieurs corps. Il donne avec l'acide chlorhydrique du chlorure d'argent et du chlorhydrate d'ammoniaque ; avec l'acide sulfhydrique, il produit du sulfate d'argent et du sulfhydrate d'ammoniaque ; avec l'acide sulfurique étendu, il forme du sulfate d'argent et du sulfate d'ammoniaque ; il se dégage en même temps une certaine quantité d'azote.

La composition de l'argent fulminant n'est pas établie d'une manière certaine. On peut le considérer comme un azoture, un amidure ou un ammoniure d'argent. Les formules suivantes représentent l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde d'argent dans chacune de ces trois hypothèses :



$$3AgO + AzH^3 = 3HO + Ag^3Az ;$$
$$AgO + AzH^3 = HO + AzH^2,Ag ;$$
$$AgO + AzH^3 = AgO,AzH^3.$$

Presque tous les chimistes considèrent l'argent fulminant comme un azoture d'argent.

(*) PEROXYDE D'ARGENT. AgO^2.

Équiv. = 308 ou 150.

Cet oxyde a été découvert par Ritter en décomposant par la pile une dissolution très-étendue d'azotate d'argent ; il se dépose sur le conducteur positif de la pile, sous forme d'aiguilles prismatiques d'un gris noir et d'un éclat métallique, dont la longueur atteint souvent 7 à 8 millimètres.

Le peroxyde d'argent est insoluble dans l'eau.

L'ammoniaque le décompose en produisant une vive effervescence due à un dégagement d'azote ; il se forme de l'eau, et le bi-oxyde d'argent est ramené à l'état de protoxyde.

Le peroxyde d'argent ne paraît pas avoir été obtenu jusqu'à présent à l'état de pureté ; il retient toujours en combinaison une certaine quantité du sel d'argent employé à sa préparation. (M. Fischer.)

CARACTÈRES DES SELS D'ARGENT

Le peroxyde d'argent, AgO^2, ne s'unit pas aux acides et se décompose sous leur influence en protoxyde et en oxygène ; le sous-oxyde ne paraît former de combinaisons salines qu'avec certains acides organiques : ces sels sont peu connus, très-instables, et présentent la plus grande tendance à se décomposer en argent métallique et en sels de protoxyde.

Les sels de protoxyde d'argent sont incolores, quand ils sont formés par un acide qui n'est pas coloré; ils ont une saveur acide, astringente et métallique ; ils sont vénéneux ; la lumière les noircit en les réduisant en partie. Ils se décomposent en général sous l'influence de la chaleur. Plusieurs de ces sels sont neutres aux réactifs colorés.

On reconnaît les sels d'argent aux propriétés suivantes :

Potasse. — Précipité brun clair d'oxyde d'argent, insoluble dans un excès de potasse, mais soluble dans l'ammoniaque.

Ammoniaque. — Ce réactif, employé en petite quantité, forme un précipité d'oxyde d'argent qui se dissout dans un excès d'ammoniaque; ce précipité ne se forme pas dans une dissolution acide.

(*) *Carbonate de potasse.* — Précipité blanc de carbonate d'argent, soluble dans un excès de réactif.

(*) *Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité blanc de carbonate d'argent, soluble dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité jaune de phosphate d'argent ; la liqueur devient acide.

Pyrophosphate de soude. — Précipité blanc ; la liqueur reste neutre.

(*) *Acide oxalique.* — Précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque.

(*) *Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc.

(*) *Cyanoferride de potassium.* — Précipité rouge-brun.

Tannin. — Pas de précipité, avec le temps l'argent est réduit et se précipite.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Acide chlorhydrique ou chlorures. — Précipité blanc caillebotté, insoluble dans l'eau et les acides, se rassemblant aisément en grumeaux par l'agitation ; très-soluble dans l'ammoniaque, les hyposulfites et les sulfites; ce précipité prend une teinte violacée à la lumière et finit par devenir noir. La présence d'une trace de protochlorure de mercure suffit pour lui ôter la propriété de se colorer à la lumière.

(*) *Iodure de potassium.* — Précipité blanc, légèrement jaunâtre, à peine soluble dans l'ammoniaque, un peu soluble dans un excès de réactif.

(*) *Chromate de potasse.* — Précipité rouge-brun, légèrement soluble dans l'eau, très-soluble dans l'ammoniaque.

Sulfate de protoxyde de fer. — Précipité blanc d'argent métallique.

Protochlorure d'étain. — Précipité de chlorure d'argent, qui, sous l'influence d'un excès de réactif, se transforme en argent métallique.

(*) *Chlorate de potasse.* — Pas de précipité.

Zinc. — Précipité d'argent métallique.

Les sels d'argent sont précipités par l'acide chlorhydrique et les chlorures, même en présence des matières organiques. Ce caractère est le plus sensible de tous. L'hyposulfite d'argent n'est pas précipité par les chlorures.

Les acides phosphoreux et hypophosphoreux réduisent les sels d'argent, surtout à chaud.

Au chalumeau, les sels d'argent se réduisent très-promptement en argent métallique, lorsqu'on les a mélangés avec de la soude.

(*) CHLORURE D'ARGENT. AgCl.

Équiv. = 1793,75 ou 143,5.

Ce corps, obtenu par voie humide, est caillebotté et très-dense; lorsqu'il se trouve en suspension dans l'eau, il se rassemble, par l'agitation ou par l'action de la chaleur, en une masse floconneuse de la plus grande blancheur : il s'altère rapidement à la lumière directe du soleil et même à la lumière diffuse, brunit et dégage du chlore ; il se transforme alors en sous-chlorure d'argent Ag^2Cl. Le chlorure d'argent, conservé dans un flacon rempli de chlore humide et exposé à la lumière, reste blanc.

Le chlorure d'argent entre en fusion à la température de 260° ; il donne un liquide jaune qui se prend par le refroidissement en une masse transparente présentant l'aspect et la consistance de la corne, que l'on peut couper au couteau et que les anciens chimistes nommaient *lune cornée*. Le chlorure d'argent en fusion traverse les creusets comme la litharge. Il commence à se volatiliser dès qu'il est fondu ; cependant il est difficile de le distiller complétement. Il est indécomposable par la chaleur.

Le charbon pur ne le décompose pas; mais le charbon hydrogéné le réduit en produisant de l'acide chlorhydrique ; le chlorure d'argent est également réduit par le charbon, en présence de la vapeur d'eau ; il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'oxygène et de l'argent métallique.

Le fer, le zinc, l'étain, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le cuivre, etc., réduisent le chlorure d'argent par voie sèche. Le mercure le décompose incomplétement.

Le fer et le zinc le réduisent, même quand il est sec et à la température ordinaire ; les autres métaux n'en séparent l'argent qu'en présence de l'acide chlorhydrique étendu. La réaction est

beaucoup plus rapide lorsqu'on humecte le chlorure d'argent avec une dissolution de sel marin.

Le chlorure d'argent est complétement insoluble dans l'eau : aussi sert-il à reconnaître dans une liqueur des traces de chlorures ou de sels d'argent.

L'acide azotique ne le dissout pas sensiblement.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout en petite quantité; il se dépose en cristaux octaédriques par l'évaporation de la liqueur.

L'acide sulfurique concentré le décompose lentement en produisant du sulfate d'argent et de l'acide chlorhydrique.

La potasse et la soude caustique sont sans action à froid sur le chlorure d'argent; mais, à la température de l'ébullition, la décomposition du chlorure d'argent a lieu en quelques instants; il se produit de l'oxyde d'argent et un chlorure alcalin qui reste en dissolution: du sucre ajouté à ce mélange réduit rapidement l'oxyde d'argent. Cette réaction permet de préparer de l'argent pur. (M. Levol.)

Les alcalis et les carbonates alcalins et terreux décomposent le chlorure d'argent par la voie sèche, et en séparent entièrement l'argent.

Dans les laboratoires, le chlorure d'argent est ordinairement réduit par un mélange de craie et de charbon. On emploie 100 parties de chlorure d'argent supposé sec, 70 parties de craie et 4 parties de charbon.

Le chlorure d'argent est très-soluble dans l'ammoniaque, même lorsqu'il a été fondu; la dissolution est incolore; lorsqu'on la laisse exposée à l'air, l'ammoniaque s'en dégage peu à peu, et le chlorure d'argent se dépose sous la forme de petits cristaux cubiques; si l'on évapore la dissolution à une douce chaleur, on obtient du chlorure d'argent en écailles nacrées, qui ressemble à certaines variétés de chlorure d'argent natif. Si la température est portée jusqu'à l'ébullition, il se produit de l'argent fulminant.

En saturant par un acide la dissolution de chlorure d'argent dans l'ammoniaque, le chlorure d'argent se dépose; l'argent est précipité de cette dissolution par plusieurs métaux, tels que le cuivre, le mercure, etc.

Le chlorure d'argent, récemment précipité, est très-soluble dans les hyposulfites et les sulfites alcalins. Il se produit ainsi des hyposulfites et des sulfites doubles d'oxyde d'argent et de potasse ou de soude.

Le chlorure d'argent existe dans la nature. Son éclat est diamantaire; il est ordinairement translucide. Il est flexible, malléable et tendre. On le trouve cristallisé en cubes dont la densité est égale à 5,552. Sa composition est identique à celle du chlorure artificiel.

BROMURE ET IODURE D'ARGENT.

Le *bromure d'argent* est identique au chlorure : il est un peu moins soluble dans l'ammoniaque que ce dernier. Sa composition est AgBr. Equiv. 2350 ou 188.

L'*iodure d'argent* est analogue au précédent; il est insoluble dans l'eau et exige 2500 parties d'ammoniaque pour se dissoudre. Sa composition est AgI. Équiv. = 2937,5 ou 235. Ces deux corps sont employés en photographie. Ils existent dans la nature et constituent des minerais d'argent.

(*) SULFURE D'ARGENT. AgS.

Équiv. = 1550 ou 124.

Le sulfure d'argent se présente tantôt en poussière ou en masses amorphes ternes et d'un gris de plomb, tantôt en cubes ou en octaèdres d'un éclat métallique et d'une densité égale à 7,2. Il est plus fusible que l'argent, assez mou pour se laisser entamer par l'ongle, et assez malléable pour recevoir une empreinte sous le balancier. On a pu frapper des médailles avec du sulfure d'argent.

Par le grillage, le sulfure d'argent donne de l'acide sulfureux et de l'argent métallique. L'hydrogène et la plupart des métaux le réduisent à une température peu élevée ; cette réduction est surtout facile avec le zinc, le fer, le plomb et le cuivre.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant transforme le sulfure d'argent en chlorure d'argent, et en acide sulfhydrique. L'acide azotique ne l'attaque qu'avec beaucoup de lenteur. L'acide sulfurique concentré le décompose, au contraire, avec rapidité en produisant de l'acide sulfureux et du sulfate d'argent.

Le sulfure d'argent s'unit par voie sèche à un grand nombre de sulfures métalliques.

Le bichlorure de cuivre et le sel marin le changent en chlorure d'argent ; il se transforme également en chlorure lorsqu'on le laisse exposé à l'air, après l'avoir mélangé avec des pyrites de fer, du sulfate de cuivre et du sel marin. Ces observations sont importantes pour la métallurgie de l'argent.

Le soufre ayant une grande affinité pour l'argent, le sulfure d'argent se forme dans un grand nombre de circonstances.

On peut l'obtenir artificiellement, en décomposant un sel d'argent par l'acide sulfhydrique. Dans ce cas, il se présente sous la forme d'une poudre noire complétement amorphe.

Les émanations d'acide sulfhydrique ou de sulfhydrate d'ammoniaque altèrent l'argent, le noircissent et produisent à sa surface une couche de sulfure d'argent. Tout le monde sait

que des vases d'argent dans lesquels on chauffe des œufs se colorent en noir ; cette altération superficielle de l'argent est due à la formation d'une petite quantité de sulfure d'argent; le soufre provient de la matière albumineuse de l'œuf.

L'argent noirci par une couche de sulfure reprend sa belle couleur blanche quand on le chauffe avec une dissolution de permanganate de potasse.

État naturel. — Le sulfure d'argent est assez abondant dans la nature et constitue le principal minerai d'argent. Il forme quelquefois des filons puissants dans les terrains primitifs et intermédiaires et dans les premiers dépôts secondaires.

Le sulfure d'argent s'unit à plusieurs sulfures métalliques, et notamment aux sulfures d'arsenic et d'antimoine. La nature nous offre plusieurs de ces sulfures à l'état cristallisé : tels sont : l'argent antimoniosulfuré ($3AgS,SbS^2$); l'argent arséniosulfuré ($3AgS,AsS^3$).

Les principales mines d'Europe sont celles de Freyberg en Saxe, de Hongrie, de Transylvanie. En Amérique, on cite celles des districts de Guanaxuato, de Catorce, du Cerro del Potosi, etc.

AZOTATE D'ARGENT. AzO^5,AgO.

Équiv. = 2125 ou 170.

Propriétés. — L'azotate d'argent est le sel d'argent le plus important et le mieux connu. Il cristallise en lames carrées, incolores, transparentes et inaltérables à l'air. Il est soluble dans son poids d'eau froide et dans la moitié de son poids d'eau bouillante; l'alcool en dissout le quart de son poids à chaud, et le dixième seulement à froid. La lumière ne paraît le décomposer qu'en présence des matières organiques : il corrode la peau et y forme des taches d'un noir violacé que l'iodure de potassium fait disparaître.

L'azotate d'argent pur est sans action sur le papier bleu de tournesol ; il ne le rougit qu'autant qu'il contient de l'acide azotique libre ; il fond au-dessous du rouge sombre sans se décomposer, et forme, par le refroidissement, une masse cristalline désignée sous le nom de *pierre infernale*, qui est souvent employée comme caustique en chirurgie ; la pierre infernale est blanche lorsqu'elle est pure, mais elle est souvent noire à sa surface, et quelquefois même dans toute sa masse, ce qui est dû à la présence d'une petite quantité d'argent réduit par le métal de la lingotière ou par des traces de matières organiques. Cette coloration peut provenir aussi du bi-oxyde de cuivre résultant de la décomposition, par la chaleur, de l'azotate de cuivre que contient souvent l'azotate d'argent.

Sous l'influence d'une température rouge, l'azotate d'argent

se décompose d'abord en azotite et ensuite en argent métallique.

L'azotate d'argent, jeté sur des charbons ardents, en active la combustion et les recouvre d'un enduit métallique. Un mélange de ce sel et de soufre ou de phosphore peut détoner par le choc.

Le phosphore réduit à froid, et même dans l'obscurité, la dissolution d'azotate d'argent.

Le charbon réduit également l'azotate d'argent, mais seulement à chaud ou sous l'influence prolongée de la lumière.

Lorsqu'on imbibe un linge d'une dissolution d'azotate d'argent et qu'on le présente à un courant d'hydrogène, il se fait un dépôt noir d'argent très-divisé qui présente quelquefois un reflet métallique.

On forme des caractères noirs, indélébiles, dont on se sert pour marquer le linge, en écrivant avec une dissolution faible d'azotate d'argent sur du linge recouvert d'empois rendu alcalin par une petite quantité de carbonate de soude.

L'azotate d'argent se combine avec l'ammoniaque liquide et produit des cristaux incolores, qui ont pour composition : $AzO^5,AgO,2AzH^3$.

Préparation. — L'azotate d'argent peut être obtenu en attaquant l'argent pur ou l'argent monétaire par l'acide azotique.

Pour préparer ce sel avec l'alliage monétaire qui contient $\frac{1}{10}$ de cuivre, on fait dissoudre une pièce de monnaie dans l'acide azotique ; on évapore la liqueur à sec dans une capsule de porcelaine ; on fond le résidu et on le maintient pendant quelque temps à une température un peu inférieure au rouge sombre. L'azotate de cuivre se décompose et laisse de l'oxyde de cuivre insoluble.

On reconnaît que tout l'azotate de cuivre a été décomposé, et qu'on peut arrêter la calcination, lorsque la masse fondue, qui d'abord était bleue, devient incolore en se séparant de l'oxyde noir de cuivre, et que d'ailleurs elle a cessé de dégager des vapeurs rutilantes. On doit aussi s'assurer qu'une petite quantité de matière enlevée de la masse avec une baguette de verre, dissoute dans une petite quantité d'eau et filtrée, ne bleuit pas avec l'ammoniaque.

L'azotate d'argent étant ainsi séparé de l'azotate de cuivre, on reprend la masse par l'eau, qui laisse l'oxyde de cuivre et dissout l'azotate d'argent pur.

On peut aussi préparer l'azotate d'argent pur en ajoutant, dans la dissolution bouillante d'une pièce de monnaie dans l'acide azotique, une certaine quantité d'oxyde d'argent qui précipite complétement l'oxyde de cuivre (Gay-Lussac).

L'oxyde d'argent qui sert à cette purification n'a pas besoin d'être pur ; aussi emploie-t-on, pour le préparer, une partie de la même dissolution azotique de cuivre et d'argent qu'on traite par un excès de potasse.

(*) FULMINATE D'ARGENT. $(AgO^2),Cy^2O^2$.

Équiv. = 3748,02 ou 299,841.

Le fulminate d'argent se présente sous la forme d'une poudre cristalline ou de petites aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans 36 parties d'eau bouillante, sans action sur le papier bleu de tournesol et d'une saveur métallique.

Il détone violemment par le choc ou sous l'influence de la chaleur, de l'électricité, de l'acide sulfurique, du chlore, etc. 2 décigrammes de ce corps, projetés sur des charbons ardents, produisent autant de bruit qu'un coup de pistolet.

Les acides chlorhydrique, iodhydrique et sulfhydrique décomposent le fulminate d'argent sans produire de détonation, et donnent naissance à des acides particuliers qui ont été à peine examinés.

On prépare le fulminate d'argent en dissolvant une pièce de 25 centimes ou 2 grammes 25 centigrammes d'argent fin dans 45 grammes d'acide azotique à 40°. On verse dans la liqueur 60 grammes d'alcool à 85°, et on la porte à l'ébullition; elle se trouble bientôt, et dépose du fulminate d'argent; on éloigne la liqueur du feu, et l'on y ajoute par fractions 60 autres grammes d'alcool. Le fulminate d'argent se dépose peu à peu. On le lave sur un filtre avec de l'eau distillée, et on le sèche au bain-marie. Son poids est à peu près égal à celui de l'argent employé.

On doit prendre les plus grandes précautions dans la préparation de ce sel, et éviter l'emploi des baguettes de verre ou des corps durs, qui détermineraient une détonation. Lorsque le fulminate est encore très-humide, on le divise en plusieurs parties pour éviter les accidents.

Le fulminate d'argent est employé à la fabrication de divers jouets fulminants.

(*) SULFATE D'ARGENT. AgO,SO^3.

Équiv. = 1950 ou 156.

Le sulfate d'argent cristallise en primes incolores, brillants, qui ont pour forme primitive le prisme rhomboïdal. L'eau bouillante en dissout environ la centième partie de son poids et en laisse déposer la plus grande partie en se refroidissant. Ce sel est assez soluble dans l'acide sulfurique concentré; l'eau le précipite de cette dissolution.

Le sulfate d'argent est très-difficilement réduit par la chaleur; il ne se décompose qu'à une température rouge. Calciné avec du charbon, il laisse un mélange d'argent et de sulfure d'argent.

On prépare ordinairement le sulfate d'argent en dissolvant l'argent dans l'acide sulfurique concentré et bouillant; cette dissolution laisse déposer, en se refroidissant, de petites aiguilles de sulfate d'argent; l'eau mère, abandonnée à elle-même pendant longtemps, donne des cristaux octaédriques.

Comme le sulfate d'argent est très-peu soluble dans l'eau froide, on peut aussi l'obtenir en décomposant une dissolution concentrée d'azotate d'argent par le sulfate de soude; il se forme un précipité blanc qu'on lave à l'eau froide.

Le sulfate d'argent se dissout à chaud dans l'ammoniaque; la dissolution laisse déposer, en se refroidissant, des cristaux incolores de sulfate d'argent bi-ammoniacal : $SO^3,AgO,2AzH^3$.

ALLIAGES D'ARGENT.

L'argent s'allie à un grand nombre de métaux; mais les seuls alliages vraiment importants sont ceux que l'argent forme avec le cuivre et avec certains métaux inoxydables, comme l'or et le platine.

ALLIAGES D'ARGENT ET DE CUIVRE.

Le cuivre s'allie à l'argent par voie de fusion, en toute proportion. Ces alliages sont moins ductiles, plus durs et plus élastiques que l'argent. Ils sont en général blancs, et ne prennent une teinte rouge que lorsque la proportion de cuivre est très-considérable. Nous rappellerons la composition des principaux alliages.

	Argent.	Cuivre.	Tolérance.
Monnaies	900	100	$\frac{2}{1000}$
Médailles	950	50	$\frac{2}{1000}$
Vaisselle et argenterie	950	50	$\frac{5}{1000}$
Bijouterie	800	200	$\frac{5}{1000}$

Comme la couleur des alliages de cuivre et d'argent n'est jamais aussi belle que celle de l'argent pur, on leur fait presque toujours subir le *blanchiment*. Cette opération consiste à chauffer les alliages au rouge sombre et au contact de l'air afin d'oxyder le cuivre, et à les plonger immédiatement dans de l'eau acidulée par l'acide azotique ou par l'acide sulfurique; ces acides dissolvent l'oxyde de cuivre, et mettent à nu l'argent en élevant par conséquent son titre et l'amenant, pour ainsi dire, à l'état de pureté. Les objets d'argent ainsi blanchis ont une surface mate qu'on rend brillante par le frottement.

Le cuivre et l'argent se dilatent en se combinant. Une pièce de monnaie anglaise au titre de 925 millièmes avait une densité

égale à 10,200; en ne supposant ni contraction ni dilatation dans l'alliage d'argent et de cuivre, la densité aurait dû être 10,351 (Thomson).

Les alliages de cuivre et d'argent à bas titre, abandonnés après leur fusion à un refroidissement lent, éprouvent une liquation qui amène des variations de titre s'élevant quelquefois jusqu'à 100 millièmes. Ces variations atteignent leur maximum dans un alliage formé de parties égales de cuivre et d'argent, et diminuent à mesure que la proportion d'argent augmente; les différences, encore très-sensibles dans les alliages monétaires, sont moins apparentes lorsque le titre est égal à 950 millièmes, comme dans les médailles : elles deviennent très-rares et presque insensibles dans les lingots provenant des ateliers d'affinage.

Les alliages de cuivre et d'argent s'altèrent assez rapidement à l'air humide, surtout au contact des matières organiques, quand la proportion de cuivre dépasse 100 millièmes. Lorsqu'on les soumet au grillage, le cuivre s'oxyde et entraîne une quantité notable d'argent. L'oxydation se ralentit à mesure que l'argent devient prédominant; il est toujours très-difficile d'enlever à l'argent par le grillage tout le cuivre qu'il contient.

Les monnaies qui ont été conservées, et celles qu'on frappe actuellement en France, sont au titre de 900/1000, avec une tolérance de 3/1000 au-dessus et de 3/1000 au-dessous de ce titre légal moyen (1).

Les médailles contiennent plus d'argent; elles sont au titre de 950/1000 avec les mêmes tolérances que pour les monnaies.

Les titres des ouvrages d'orfévrerie sont au nombre de deux; le plus employé pour la vaisselle et l'argenterie est celui de 950/1000. La tolérance est de 5/1000; ainsi un couvert qui contient 945/1000 d'argent pur est encore dans les limites de la loi.

On n'a pas fixé les limites pour les titres supérieurs au titre de 950/1000; le fabricant se trouve d'ailleurs intéressé à ne pas le dépasser.

Le second titre de l'argenterie est de 800/1000. La tolérance au-dessous de ce titre est de 5/1000.

Pour souder l'argent, on emploie des alliages à des titres inférieurs, et l'on y fait souvent entrer une petite quantité de zinc. L'alliage le plus employé pour souder l'argent à 950/1000 est formé de 666,67 d'argent, 233,33 de cuivre, et 100,00 de zinc.

PLAQUÉ.

On donne le nom de *plaqué* à des feuilles de cuivre qui sont recouvertes de feuilles d'argent.

(1) Depuis 1864, le Gouvernement faisait refondre les pièces de 50 et de 20 centimes, qui étaient remplacées par d'autres pièces de même valeur nominale et de même poids, mais au titre de 825 millièmes. Depuis 1867, le gouvernement a étendu cette mesure aux pièces de 1 franc et de 2 francs portant l'effigie des anciens souverains. Ces pièces seront remplacées par d'autres à un titre moins élevé.

Lorsqu'on se propose de plaquer une feuille de cuivre, on la gratte fortement à la surface, afin d'enlever tous les défauts et de la rendre parfaitement unie ; on la passe ensuite au laminoir de manière à lui donner à peu près le double de son étendue primitive, et on la gratte de nouveau ; elle est prête alors à recevoir l'argent.

Les deux plaques étant ainsi préparées, on passe sur la surface de la plaque de cuivre une dissolution concentrée d'azotate d'argent ; il se forme sur le cuivre un dépôt d'argent métallique très-divisé ; on dit alors que la plaque est *amorcée*. On applique la surface amorcée sur la plaque d'argent ; on redresse l'excédant de l'argent sur l'épaisseur du cuivre ; on chauffe les deux plaques au rouge-brun, et on les passe au laminoir de manière à réduire leur épaisseur à 1 millième environ. Les deux plaques sont alors soudées entre elles de manière à ne plus pouvoir être séparées.

AMALGAME D'ARGENT.

Le mercure et l'argent s'unissent en toutes proportions, même à froid.

Lorsque l'amalgame d'argent est liquide et qu'on le passe à travers une peau de chamois, la peau retient un amalgame solide très-riche en argent, tandis que le liquide qui a traversé la peau ressemble au mercure par sa fluidité et son aspect, et ne retient qu'une très-petite quantité d'argent.

On obtient un amalgame cristallisé, connu sous le nom d'*arbre de Diane*, en mêlant 3 parties d'une dissolution saturée d'argent dans l'acide azotique, avec 2 parties d'une dissolution également saturée de mercure dans l'acide azotique, et en introduisant dans cette dissolution 7 parties de mercure alliées à 1 partie d'argent. Au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures, il s'est formé une multitude de cristaux brillants, qui s'étendent en ramifications jusqu'à la surface du liquide.

Un amalgame d'argent cristallisé a donné à l'analyse 65 parties de mercure et 35 parties d'argent (Berzelius).

Une tige d'argent qu'on laisse plongée dans du mercure se recouvre, à la longue, d'un amalgame cristallisé (M. Daniel).

Les amalgames d'argent sont décomposés par la chaleur ; le mercure seul se volatilise ; mais lorsque l'amalgame n'a pas été chauffé pendant longtemps à une température d'un rouge vif, l'argent peut retenir quelques millièmes de son poids de mercure.

On trouve souvent du mercure dans l'argent qui provient de l'exploitation des minerais d'argent par amalgamation.

L'amalgame d'argent peut être employé pour argenter le cuivre rouge, le bronze et le laiton. Il suffit de l'appliquer sur les pièces convenablement décapées, de chauffer pour volatiliser le mercure et de brunir. L'amalgame des argenteurs est, en général, formé de 85 parties de mercure et de 15 parties d'argent. Il paraît certain, cependant, que l'argenture se fait mal avec

l'amalgame d'argent; aussi, avant la découverte de l'argenture galvanique, on argentait presque toujours *à la feuille* et *à la sausse*.

ARGENTURE DES GLACES.

Un grand nombre de matières organiques décomposent les sels d'argent, et en séparent ce métal sous forme de couches brillantes qui adhèrent fortement au verre. M. Liebig a depuis longtemps constaté cette propriété dans l'aldéhyde.

M. Drayton, chimiste anglais, a le premier essayé de déposer sur les glaces une couche d'argent métallique qui peut remplacer l'amalgame d'étain dont on se sert dans l'étamage des glaces.

On a établi à Paris une usine qui a livré au commerce des glaces argentées de la plus grande beauté.

M. Léon Foucault a remplacé avec succès les miroirs métalliques des télescopes par des miroirs de verre argentés et polis.

M. A. Martin a indiqué un procédé pour argenter ces miroirs de télescopes. On prépare :

1° Une solution de nitrate d'argent contenant 10 grammes de ce sel pour 100 grammes d'eau distillée;

2° Une solution d'ammoniaque, faite de 1 volume d'ammoniaque à 24°, et de 4 volumes d'eau distillée ;

3° Une solution de 4 grammes de soude caustique dans 100 grammes d'eau ;

3° Une solution de sucre interverti préparée en faisant bouillir 10 grammes de sucre avec 100^{cc} d'eau et 0^{gr},5 d'acide azotique. On y ajoute, après refroidissement, 20^{cc} d'alcool (pour empêcher la fermentation), et on complète 200^{cc} avec de l'eau. Pour argenter, on mêle 12^{cc} de la solution d'argent et 8^{cc} de la liqueur ammoniacale, puis on ajoute à ce liquide 20^{cc} de la solution de soude et 60^{cc} d'eau distillée.

On additionne cette liqueur de son dixième de la solution de sucre interverti et on plonge dans ce mélange la surface à argenter, préalablement nettoyée à l'aide d'un tampon mouillé d'une certaine quantité de solution de soude additionnée d'alcool.

DAGUERRÉOTYPE. — PHOTOGRAPHIE.

L'art de la photographie repose sur la propriété que présentent les sels d'argent de noircir sous l'influence de la lumière. On recouvre une plaque d'argent poli ou de plaqué d'argent, d'une couche mince d'iodure d'argent, en l'exposant aux vapeurs d'iode; la plaque ainsi préparée est placée au foyer d'une chambre obscure ; l'iodure d'argent est décomposé dans les parties claires de l'image; son altération est faible dans les demi-teintes et nulle dans les parties noires. Pour rendre l'image visible, on l'expose à l'influence des vapeurs de mercure ; il se forme un amalgame d'argent qui constitue les parties claires de

l'image. On lave ensuite la plaque avec une dissolution faible d'hyposulfite de soude, afin d'enlever l'iodure d'argent non altéré, qui noircirait à la lumière.

On a perfectionné cette méthode, qui est due à Daguerre, par l'emploi de certaines substances dites *accélératrices*, de la vapeur de brôme, par exemple, qui rendent la couche d'iodure d'argent plus sensible, et permettent de prendre les images dans un temps très-court. De plus, on a trouvé différents procédés pour rendre les épreuves plus nettes et moins altérables.

On obtient des images photographiques d'une grande perfection en se servant de *papiers sensibles* ou *photogéniques* préparés avec différents composés d'argent. Le papier noircit dans les parties lumineuses de l'image et reste blanc dans les parties obscures ; on expose à la lumière cette épreuve *négative* en plaçant par derrière un autre papier sensible qui noircit dans les parties qui correspondent aux blancs de la première et forme ainsi l'épreuve *positive*. Cette épreuve est ensuite lavée à l'hyposulfite de soude.

Les images photographiques négatives sont le plus souvent produites sur une mince couche de collodion étalée sur une glace bien plane et contenant des composés d'argent très-sensibles à la lumière.

Les collodions photographiques présentent des compositions très-diverses; les proportions d'alcool, d'éther, de fulmi-coton, varient dans de larges limites. Une fois le collodion préparé, on y ajoute, des iodures, bromures de différentes bases, principalement ceux de potassium et de cadmium. Puis sur une plaque de verre bien propre, on verse une quantité de *collodion ioduré* un peu plus que suffisante pour recouvrir la glace entière; on en fait écouler l'excès par un coin, puis on l'immerge dans un bain d'azotate d'argent à 8 pour 100. La couche devient alors opaline et jaunâtre par suite de la formation de sels d'argent insolubles ; on l'expose tout humide et recouverte de l'excès d'azotate d'argent, puis on la developpe soit par l'acide pyrogallique, soit par le protosulfate de fer en dissolution. Le fixage a lieu ensuite au moyen de l'hyposulfite de soude. Les plaques sont ensuite lavées avec soin, vernissées et conservées dans cet état.

Il existe d'autres procédés, pour obtenir des épreuves photographiques ; leur description ne peut trouver place ici, à cause du cadre restreint de cet ouvrage (1).

ESSAIS D'ARGENT PAR LA COUPELLATION.

La alliages d'argent et de cuivre peuvent être analysés par la voie sèche ou par la voie humide.

La détermination de l'argent par la voie sèche porte le nom de *coupellation*, parce que l'expérience se fait dans une espèce de petite coupe ou *coupelle*.

(1) Nous renvoyons le lecteur aux traités spéciaux, pour de plus amples renseignements.

Cette opération est fondée sur la propriété que présente l'argent, d'être inoxydable et à peu près fixé à une température rouge, tandis que le cuivre s'oxyde, surtout en présence du plomb, et passe dans la coupelle sur laquelle l'argent, au contraire, s'arrête comme sur un filtre.

Les coupelles sont faites avec des os calcinés au contact de l'air et réduits en poudre fine. Cette cendre est mêlée avec de l'eau; on en forme une pâte molle, qu'on comprime dans un moule, et qu'on fait ensuite sécher. Les coupelles sont blanches, légères, poreuses et très friables; elles peuvent absorber facilement leur propre poids de litharge.

Pour déterminer l'oxydation du cuivre et obtenir un bouton d'argent pur, il est nécessaire d'ajouter du plomb à l'alliage. La proportion de ce métal doit augmenter avec celle du cuivre qui existe dans l'alliage. Avant de procéder à une analyse définitive, on doit donc déterminer d'une manière approximative le titre de l'alliage. Ce titre est, en général, connu d'avance, à quelques millièmes près, car on sait si la matière à analyser est une monnaie, une médaille, un bijou, etc.; mais, dans tous les cas, on peut déterminer provisoirement ce titre par un procédé rapide: on passe à la coupelle $0^{gr},100$ d'alliage avec un gramme de plomb, et au bout de quelques minutes on obtient un bouton dont le poids donne, à 1 ou 2 centièmes, le titre cherché. On détermine, d'après cet essai préliminaire, la quantité de plomb qu'il faut ajouter à l'alliage pour le coupeller dans les meilleures conditions possibles.

L'essai se fait ordinairement sur 1 gramme d'alliage; le nombre de milligrammes qui exprime le poids du *bouton de retour* indique donc le titre de l'alliage en millièmes. Un bouton du poids de $0^{gr},900$ représente un alliage de 900/1000.

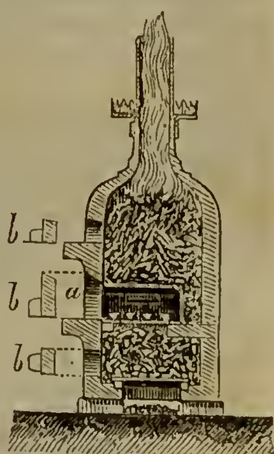


Fig. 129.

Supposons qu'on ait à faire l'analyse d'un alliage au titre approximatif de 900 millièmes, d'une monnaie, par exemple. On pèse 7 grammes de plomb, on porte ce métal dans une des coupelles qui sont rangées dans un moufle *a* (*fig.* 129), et que l'on a chauffées à une température d'un rouge vif.

Lorsque le plomb est fondu et *découvert*, c'est-à-dire lorsqu'il est devenu brillant, on introduit dans la coupelle, avec une pincette légère et élastique, 1 gramme d'alliage enveloppé dans un morceau de papier ou dans une feuille de plomb; il entre bientôt en fusion, et la petite masse liquide, dont la surface est d'abord à peu près plane, devient peu à peu convexe; elle se recouvre de gouttelettes, d'apparence oléagineuse, d'oxyde de plomb fondu; ces gouttelettes sont rapidement absorbées par la coupelle et remplacées aussitôt par

d'autres. Des fumées s'élèvent de la surface des liquides, serpentent dans l'intérieur du moufle, et sortent bientôt pour se répandre en dehors.

Cette fumée est produite par la vapeur de plomb qui brûle au contact de l'air. A mesure que l'*œuvre* s'arrondit, les points brillants sont agités d'un mouvement plus rapide. Lorsqu'on juge que le volume de l'alliage a été réduit à peu près aux 2/3, on rapproche la coupelle du bord du moufle ; les points brillants disparaissent bientôt, et sont remplacés par des *bandes* irisées, dues à la présence d'une couche très-mince d'oxyde de plomb.

On rapproche la coupelle du bord du moufle, parce qu'à ce moment une haute température serait nuisible. Le bouton se fixe et devient terne : il se *voile ;* puis il jette tout à coup une vive lumière, on dit alors qu'il a produit l'*éclair ;* il redevient aussitôt terne et se solidifie.

Si le refroidissement avait lieu trop rapidement, l'essai *rocherait*, et il se produirait au-dessous du bouton une sorte de *végétation*.

Il ne reste plus qu'à enlever le bouton, à le brosser et à le peser.

On juge que l'essai est bon quand le bouton est peu adhérent au bassin de la coupelle, que sa surface extérieure est nette, grenue, d'un blanc mat, et que sa partie supérieure est brillante, bien bombée, sans aucune dépression ni saillie.

Le bouton a été trop chauffé, quand il présente une dépression ou une végétation ; il a été trop peu chauffé, quand il adhère fortement à la coupelle, que sa surface est terne et son pourtour tranchant et à vive arête. Toutefois l'adhérence du bouton et son aplatissement peuvent aussi indiquer un défaut de plomb.

Il faut de grandes précautions et beaucoup d'habitude pour apprécier le titre d'un alliage d'argent par la coupellation. L'exactitude de l'opération est subordonnée à la température du fourneau. Une température trop élevée détermine une perte considérable d'argent par volatilisation et par imbibition dans la coupelle. Si la température est trop basse, il reste du plomb et du cuivre dans l'argent.

On peut, jusqu'à un certain point, éviter les effets de ces deux causes d'erreur permanentes, en se servant de tables de compensation, et arriver à une exactitude de 2 ou 3 millièmes. Mais la coupellation est actuellement remplacée, dans tous les hôtels des monnaies, par un autre procédé beaucoup plus simple et plus exact, que l'on doit à Gay-Lussac, et qui est connu sous le nom de *voie humide de l'argent*.

ESSAIS D'ARGENT PAR LA VOIE HUMIDE.

Ces essais sont fondés sur la propriété que possèdent les chlorures solubles de précipiter complétement l'argent de sa disso-

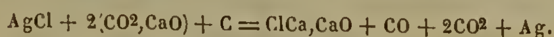
lution azotique, sans agir sur les métaux avec lesquels le cuivre peut se trouver allié, en exceptant toutefois le mercure. L'équation $AzO^5,AgO + MCl = AzO^5,MO + AgCl$ rend compte de cette précipitation : M peut être du sodium, du potassium, du calcium, du magnésium, etc., ou un mélange de ces métaux.

Le chlorure d'argent jouit de la propriété de se rassembler en grumeaux lorsqu'on agite la liqueur où il s'est formé, et de se déposer rapidement en laissant le liquide parfaitement clair et transparent : on peut reconnaître alors s'il reste de l'argent dans la liqueur ou si le chlorure se trouve en excès : dans le premier cas, la dissolution se trouble par l'addition d'une goutte de chlorure ; dans le second cas, elle précipite par l'azotate d'argent.

Avant de procéder à l'analyse d'un alliage d'argent, il faut préparer : 1° de l'argent à $\frac{1000}{1000}$, c'est-à-dire de l'argent pur ; 2° trois dissolutions titrées.

Préparation de l'argent pur.

On dissout dans l'acide azotique du commerce de l'argent monétaire ou de l'argent de coupelle ; s'il laisse un résidu qui peut être de l'or, du sulfure ou du chlorure d'argent, on le sépare par un excès de sel marin. Le chlorure d'argent bien lavé est réduit, à une température d'un rouge vif, dans un creuset de Hesse ou de Beaufay, par un mélange de 70,4 parties de craie et de 4,2 parties de charbon pour 100 parties de chlorure supposé sec ; il se forme de l'oxychlorure de calcium, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'argent métallique :



$$AgCl + 2(CO^2,CaO) + C = ClCa,CaO + CO + 2CO^2 + Ag.$$

L'argent réduit occupe le fond du creuset ; on le détache de l'oxychlorure de calcium, on le lave, on le redissout dans l'acide azotique pur, on le précipite une seconde fois par le sel marin, et on décompose de nouveau le chlorure d'argent par la craie et le charbon. L'argent est alors parfaitement pur. On le réduit en lames ou en grenailles pour le dissoudre avec plus de facilité dans l'acide azotique.

Préparation de la dissolution normale de sel marin.

On donne le nom de *dissolution normale de sel marin* à une dissolution de sel marin dont 1 décilitre, à la temperature de 15°, précipite exactement 1 gramme d'argent pur. Pour obtenir cette liqueur normale, il faudra dissoudre 5gr, 414 de chlorure de sodium pur dans l'eau distillée, de manière à ce que le volume du liquide occupât 1 litre à la température de + 15° ; mais il est plus simple de préparer la liqueur normale avec le sel marin du commerce.

On dissout 200 ou 300 grammes de sel marin ordinaire dans 2 litres environ d'eau commune, et on filtre la dissolution : on en évapore quelques grammes pour apprécier la quantité de sel qu'elle contient : on étend cette liqueur de la quantité d'eau qu'indiquerait le calcul en supposant que le sel fût pur ; on précipite 1 gramme d'argent pur dissous dans l'acide azotique, par 1 décilitre de la liqueur salée ; comme cette dissolution est trop faible, puisque le sel marin n'est pas pur, on achève la précipitation avec un certain nombre de centimètres cubes de liqueur salée décime, dont la composition est connue. On note le volume de cette dissolution qui a été employé pour terminer la précipitation de l'argent, et l'on calcule combien on doit ajouter de liqueur salée à la première dissolution, pour la transformer en liqueur normale. Un second essai, avec un nouveau gramme d'argent, donne une approximation déjà très-grande, et un troisième permet d'amener la dissolution salée au titre normal.

D'ailleurs, il n'est pas nécessaire qu'un décilitre de cette dissolution précipite exactement un gramme d'argent pur ; il suffit qu'elle se rapproche beaucoup de cet état, et que l'on connaisse rigoureusement la quantité d'argent qu'elle peut précipiter.

Préparation de la liqueur décime salée.

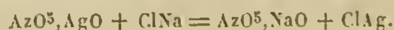
On verse 1 décilitre de liqueur normale dans un vase de la capacité de 1 litre qu'on achève de remplir avec de l'eau distillée.

Il est évident qu'un litre de liqueur décime peut précipiter 1 gramme d'argent, et que la millième partie ou 1 centimètre cube de la même liqueur précipite exactement la millième partie de 1 gramme ou 1 milligramme de ce métal.

Préparation de la liqueur décime d'argent.

On dissout 1 gramme d'argent à $\frac{1000}{1000}$ dans 5 ou 6 grammes d'acide azotique pur, et on étend la dissolution d'eau distillée, de manière à obtenir exactement 1 litre de liqueur.

La liqueur décime d'argent et la liqueur décime salée sont préparées de telle manière, que, lorsqu'on les mêle à volumes égaux, il ne reste plus, dans la liqueur, d'azotate d'argent ni de sel marin, mais seulement de l'azotate de soude et du chlorure d'argent, comme l'indique l'équation suivante :



$$AzO^5,AgO + ClNa = AzO^5,NaO + ClAg.$$

Essai d'un alliage de cuivre et d'argent.

La pipette d'un décilitre (100 centimètres cubes) qui sert dans les laboratoires où l'on analyse journellement des alliages d'ar-

gent est fixée dans une position verticale, et communique avec un réservoir de cuivre étamé rempli de la dissolution normale. Le liquide qui en tombe d'un jet continu représente 100 centimètres cubes. Pour les essais qui ne se reproduisent pas souvent, la mesure peut se faire en aspirant avec la bouche la liqueur salée, dont on remplit la pipette; on la ferme avec le doigt; on rend lentement l'air jusqu'à ce que la surface du liquide se confonde avec un trait tracé sur la pipette, et l'on reçoit dans le flacon où l'alliage a été dissous toute la liqueur qui tombe d'un jet continu.

Comme on se sert toujours de la même pipette, et que, sauf une légère correction, nécessitée par les variations de température, elle contient une quantité de sel propre à précipiter 1 gramme d'argent, la première condition à remplir dans les essais par la voie humide est d'opérer sur une quantité d'alliage contenant approximativement 1 gramme d'argent. Lorsqu'on ne connaît pas ce titre d'une manière suffisamment approchée, on le détermine soit par la coupellation, soit en procédant par voie de tâtonnement avec des liqueurs salées normales ou décimes, mesurées, par exemple, dans les pipettes de 1 ou de 2 centilitres.

Le titre étant approximé, on procède de la manière suivante à l'analyse de l'alliage. Nous supposerons que l'on ait à apprécier le titre exact d'une pièce de monnaie : on en prend une quantité représentant à peu près 1 gramme; si l'on admet que la pièce est à la limite légale inférieure, c'est-à-dire à $\frac{897}{1000}$, on trouve, à l'aide de la proportion suivante, la quantité x qu'il faut prendre de cet alliage pour opérer 1 gramme d'argent :

$$\frac{x}{1} = \frac{1000}{897} = 1,115.$$

On pèse donc $1^{gr},115$ de cet alliage, on l'introduit dans un flacon à l'émeri, de 2 décilitres environ; on le dissout au bain-marie dans 5 ou 6 centimètres cubes d'acide azotique pur à 32° B.; on chasse avec un soufflet terminé par un tube de verre les vapeurs nitreuses dont l'atmosphère du flacon est remplie, et l'on introduit dans le flacon, au moyen de la pipette, 100 centimètres cubes de liqueur normale.

On agite vivement le flacon pendant deux ou trois minutes, avec la main ou au moyen d'un agitateur mécanique, qui permet de remuer plusieurs flacons à la fois : la liqueur devient alors claire, et le précipité de chlorure d'argent tombe rapidement au fond du flacon.

On prend une petite pipette sur laquelle sont marqués deux traits correspondant à 1 et à 2 centimètres cubes, et qui est graduée comme celle d'un décilitre, de telle sorte qu'il ne faut compter que le liquide qui tombe d'un jet continu. La goutte que la capillarité retient à l'extrémité effilée de la pipette n'est pas comprise dans la graduation, ainsi que la quantité de liquide qui mouille la paroi du verre. Ce mode de graduation

permet de multiplier les mesures des liqueurs titrées, sans qu'il soit utile de laver et de sécher les pipettes après chaque opération.

La liqueur étant éclaircie par l'agitation, on mesure 1 centimètre cube de liqueur salée décime dans la petite pipette, et on la laisse tomber dans le flacon où l'on a déjà introduit 1 décilitre de liqueur normale salée. S'il reste encore de l'argent à précipiter, on le reconnaît au nuage blanc qui se forme dans la liqueur ; on agite de nouveau, et l'on verse dans la liqueur éclaircie un second centimètre cube de dissolution décime.

Supposons qu'après avoir ajouté 3 centimètres cubes de liqueur décime et avoir observé trois fois un nuage blanc, l'addition d'un quatrième centimètre cube ne produise plus de précipité, il est évident que ce quatrième centimètre cube, n'ayant déterminé aucun trouble, ne doit pas être compté ; le troisième a formé un précipité ; mais a-t-il été employé entièrement ou seulement en partie? quelle est la fraction qui a servi ? Cette question ne pouvant être décidée, on admet que la moitié seulement du troisième centimètre cube de liqueur décime a été utile ; l'erreur, résultant de cette évaluation arbitraire, ne s'élèvera pas au delà d'un demi-millième, puisque 1 centimètre cube de liqueur décime de sel marin correspond à 1 milligramme d'argent.

En résumé, l'argent contenu dans $1^{gr},115$ d'alliage a été précipité : 1° par 1 décilitre de liqueur normale qui représente 1 gramme d'argent pur; 2° par $2^{cc},5$ de liqueur décime salée représentant $2^{mg},5$ d'argent. La quantité d'alliage soumise à l'analyse contient donc $1^{gr},000 + 0^{gr},0025 = 1,0025$ d'argent. Pour avoir le titre de l'alliage, on pose donc la proportion suivante :

$$\frac{x}{1000} = \frac{1,0025}{1,115}$$
$$x = 899.$$

La pièce de monnaie était au titre de $\frac{899}{1000}$.

Nous avons vu que les liqueurs décimes de sel marin et d'argent se précipitent exactement lorsqu'on les mêle à volume égal. Si l'alliage, essayé sous le poids indiqué ci-dessus, après avoir été précipité par un décilitre de liqueur normale, ne se troublait pas avec 1 millième de liqueur décime de sel marin, on neutraliserait d'abord ce millième par 1 centimètre cube de liqueur décime d'argent.

La liqueur, éclaircie par l'agitation, se trouverait ainsi ramenée à ce qu'elle était après son mélange avec le décilitre de liqueur normale. On y introduirait successivement autant de centimètres cubes de liqueur décime d'argent qu'il en faudrait pour arriver à n'avoir plus de nuage. Supposons qu'il ait fallu employer 4 centimètres cubes de liqueur décime d'argent, le dernier centimètre cube n'ayant pas servi, on l'efface, et l'on prend la moitié du troisième. Les $1^{gr},115$ d'alliage doivent donc

contenir 1,0000 — 0,0025 d'argent, ou 0gr,9975 ; pour avoir le titre de l'alliage, on établira la proportion suivante :

$$\frac{x}{1000} = \frac{0,9975}{1,115};$$
$$x = 8946.$$

Une pareille monnaie serait hors des limites légales, puisque son titre serait de 894 millièmes.

Nous avons supposé que la liqueur normale salée peut toujours précipiter exactement 1 gramme d'argent par décilitre ; mais nous n'avons pas tenu compte des variations de température qui amènent une augmentation ou une diminution de volume du liquide, et conséquemment un affaiblissement ou une concentration de la liqueur normale.

Ces dilatations ou ces contractions correspondent à des changements dans le titre de la liqueur salée, dont les coefficients se trouvent indiqués dans une table dressée par Gay-Lussac. Toutefois, il est préférable d'examiner l'état de la liqueur normale lorsqu'on se propose de faire un essai. A cet effet, on dissout dans l'acide azotique 1 gramme d'argent à $\frac{1000}{1000}$, qu'on précipite par 1 décilitre de liqueur normale, on examine ensuite l'état de la liqueur en procédant avec le sel marin décime ou avec l'azotate d'argent, comme s'il s'agissait d'une analyse. Supposons que, la température s'étant élevée, et que, la liqueur normale de sel s'étant trouvée trop faible, on ait besoin, pour achever la précipitation, d'un demi-centimètre cube de dissolution décime salée ; c'est que la liqueur normale est trop faible d'un demi-millième. Si, au contraire, il fallait, indépendamment de la liqueur normale, pour achever la précipitation, 1 centimètre cube de dissolution décime d'argent ; c'est que la liqueur normale serait trop forte de 1 millième, puisqu'elle aurait pu précipiter 1 gr,000 + 0 gr,001 d'argent. Dans le premier cas, il faudrait retrancher un demi-millième de tous les titres ; dans le second, il faudrait les élever de 1 millième.

Des divers métaux qui accompagnent l'argent dans les alliages du commerce, le mercure est le seul qui s'oppose à leur analyse par la voie humide ; il absorbe une certaine quantité de chlore, et le titre qu'on obtient est trop élevé. Mais, en ajoutant à la liqueur de l'acétate de soude, le mercure reste en dissolution, tandis que l'argent est précipité comme d'ordinaire.

(*) MÉTALLURGIE DE L'ARGENT.

Parmi les différentes exploitations qui produisent de l'argent, il faut distinguer celles dans lesquelles l'extraction de ce métal est accessoire, et celles qui ont spécialement pour but l'extraction de l'argent.

Les minerais dont le traitement fournit accessoirement de l'argent sont les sulfures de plomb argentifères et les cuivres

pyriteux argentifères, on les nomme *minerais de plomb* ou de *cuivre argentifère.*

On emploie deux procédés différents pour l'extraction de l'argent :

1° Dans le procédé de *coupellation*, on obtient, après plusieurs opérations, un alliage d'argent et de plomb qu'on oxyde.

En les maintenant à une température élevée sous l'influence d'un courant d'air, il se forme ainsi de la litharge qui entre en fusion et s'écoule, et il reste de l'argent presque pur sur la sole du fourneau.

La figure 130 représente le fourneau que l'on emploie en grand pour opérer cette coupellation.

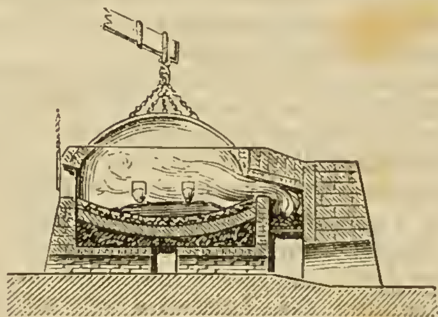


Fig. 130.

2° *Procédé d'amalgamation.* — Il existe deux méthodes d'amalgamation très-différentes, l'une est suivie en Europe (à Freyberg) ; l'autre est employée en Amérique.

1° *Procédé de Freyberg.*—Le minerai exploité est assez pauvre; il contient du sulfure d'argent disséminé dans une grande quantité de pyrite de fer, d'autres sulfures, et une gangue saline ou terreuse ; il ne contient guère que 2 à 3 millièmes d'argent. On mêle le minerai avec 1/10 de son poids de sel marin, et l'on soumet le mélange au grillage dans un four à réverbère ; la plus grande partie de l'argent se convertit alors en chlorure, et il se forme en outre des sulfates de soude, de fer, de cuivre, etc., des chlorures de fer, de cuivre, etc. Le produit de ce grillage est pulvérisé, lavé et ensuite introduit avec de l'eau et du fer en petites lames dans des tonneaux qui peuvent tourner autour d'un axe horizontal. Pour 100 kilogrammes de matière, on ajoute 30 kilogr. d'eau, et environ 6 kilogr. de fer. Quand les tonneaux ont tourné pendant une heure, on ajoute 50 kilogr. de mercure, et on fait tourner de nouveau pendant 16 heures.

Le fer introduit dans les tonneaux, avec le minerai grillé, a pour but de réduire le chlorure d'argent, à l'état d'argent métallique très-divisé. Cet argent se dissout au fur et à mesure dans le mercure. Un peu de cuivre et de plomb précipités également par le fer s'y dissolvent aussi. L'amalgame recueilli est filtré à travers des sacs de toile qui laissent passer l'excès de

mercure ; il reste dans les sacs un amalgame solide contenant environ 82 de mercure pour 18 d'argent impur. Pour retirer l'argent de cet amalgame, il suffit de le soumettre à la distillation ; le mercure se volatilise et l'argent reste. On place l'amalgame sur des plateaux de fer circulaires disposés les uns au-dessus des autres ; on recouvre le tout d'une cloche de fer

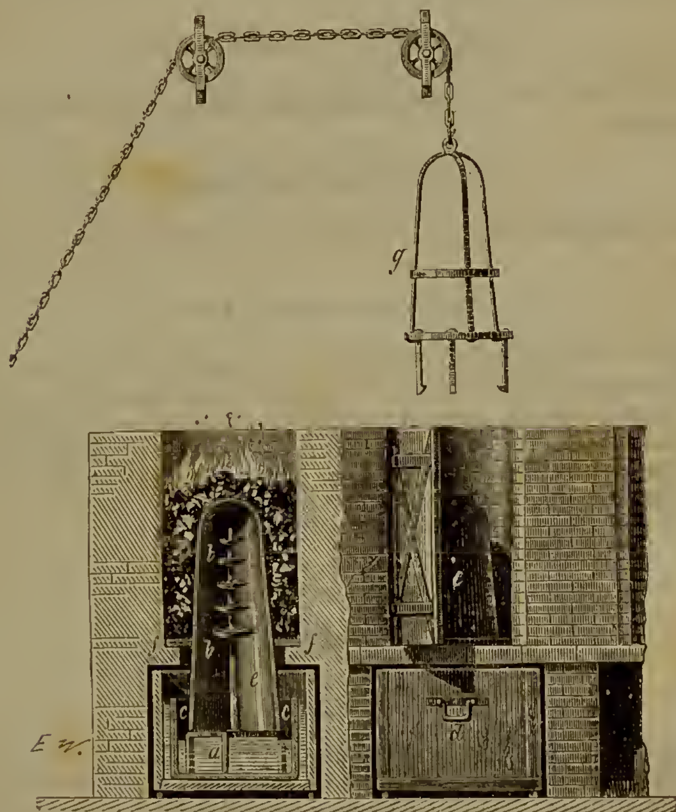


Fig. 131.

qui plonge dans l'eau ; on fait rougir les parois extérieures de la cloche au moyen d'un fourneau qui les entoure. Les vapeurs de mercure se condensent dans la cuve remplie d'eau. L'argent qui reste dans les coupes contient environ 28 pour 100 de cuivre, et 3 pour 100 d'autres métaux.

On lui fait subir plusieurs fontes au contact de l'air jusqu'à ce qu'il ne contienne plus que 25 pour 100 de cuivre ; c'est dans cet état qu'on le livre au commerce.

Procédé américain. — Ce procédé s'exécute à la température ordinaire ; et cela à cause de la rareté du combustible où se trouvent les mines du Chili, du Pérou et du Mexique.

On réduit le minerai en poudre fine, puis on le mêle avec 3 pour 100 de sel marin, et on l'amoncelle sur une aire circulaire, où on le fait piétiner par des mulets. Quand le mélange est bien homogène, on ajoute 1 pour 100 de pyrite cuivreuse grillée à l'air (*magistral*), consistant principalement en sulfate de cuivre, et on fait piétiner de nouveau. Le sulfate de cuivre se change en chlorure,



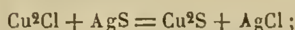
$$CaO,So^3 + NaCl = NaO,SO^3 + CuCl.$$

L'argent à l'état natif ramène ce chlorure à l'état de sous-chlorure,



$$2(CuCl) + Ag = Cu^2Cl + AgCl;$$

le sous-chlorure de cuivre change le sulfure d'argent en chlorure,



$$Cu^2Cl + AgS = Cu^2S + AgCl;$$

puis le chlorure d'argent se dissout dans l'excès de sel marin.

On introduit alors du mercure, et l'on continue à en rajouter les jours suivants, jusqu'à ce que l'opération soit terminée, et elle dure plusieurs mois. Le mercure précipite l'argent de son chlorure, puis dissout ce métal. Enfin, on lave les boues et on distille l'amalgame obtenu.

OR.

Équiv. = 1229,16 ou 98,33.

L'or a une couleur jaune un peu rougeâtre ; il est très-brillant et peut prendre un beau poli. Lorsqu'il est réduit en feuilles très-minces, il paraît vert par transmission et rouge par réflexion. S'il est en poudre très-fine, il est d'un jaune violacé.

L'or cristallise en pyramides quadrangulaires et en octaèdres : il se trouve dans la nature sous différentes formes qui dérivent du cube. Il est moins dur que l'argent et presque aussi mou que le plomb ; on lui donne de la dureté en l'alliant à une petite quantité de cuivre ; c'est le plus malléable et le plus ductile des métaux. On peut le réduire en feuilles de un dix-millième de millimètre d'épaisseur ; 5 centigrammes d'or peuvent être tirés en un fil long de 162^{m},419.

La ténacité de l'or est moins grande que celle du fer, du cuivre, du platine et de l'argent.

L'or se contracte beaucoup plus que les autres métaux en passant de l'état liquide à l'état solide. La densité de l'or fondu est 19,258, et devient 19,367 par l'écrouissage.

L'or entre en fusion à une température qui correspond à peu près à 1100° du thermomètre à air. L'or, à l'état liquide, paraît vert.

Il est à peu près fixe à la température la plus élevée qu'on puisse produire dans les fourneaux ordinaires ; mais il se volatilise sensiblement au foyer d'un grand miroir ardent, à la flamme du chalumeau à oxygène et hydrogène ; il se réduit en vapeurs quand on l'expose en feuilles très-minces à l'action d'une forte batterie ou d'une pile voltaïque très-puissante.

L'or très-divisé devient incandescent dans un courant de gaz hydrogène, lorsqu'on le chauffe à 50°.

Il partage, avec le platine, l'argent, le fer, etc., la propriété de se souder à lui-même sans fusion préalable.

L'or est un des métaux les moins altérables que l'on connaisse. Aucun acide simple ne l'attaque, l'acide sélénique excepté.

L'acide azotique, mêlé avec les acides chlorhydrique, iodhydrique, bromhydrique, etc., forme des eaux régales qui dissolvent l'or en le transformant en chlorure, iodure et bromure.

L'or est aussi dissous par des mélanges d'acide chlorhydrique avec les autres acides, tels que les acides chromique, sélénique, etc., qui peuvent dégager du chlore avec l'acide chlorhydrique. En général, tout mélange qui produit du chlore peut attaquer l'or.

Dans les arts, on emploie, pour dissoudre l'or, une eau régale formée de 1 partie d'acide azotique et de 4 parties d'acide chlorhydrique.

Les alcalis n'attaquent l'or ni par voie sèche ni par voie humide ; toutefois, lorsqu'on les chauffe avec ce métal au contact de l'air, on constate une absorption d'oxygène et la formation d'un aurate alcalin.

L'or n'est pas attaqué par le chlorate de potasse ; le nitre en fusion paraît agir sur l'or. (M. Tennant.)

Le carbone, le soufre et le sélénium n'exercent aucune action sur l'or, même sous l'influence de la température la plus élevée.

L'or se dissout dans les polysulfures alcalins, par suite de la tendance du sulfure acide d'or à se combiner avec les sulfures alcalins.

Le phosphore et l'arsenic se combinent avec l'or sous l'influence de la chaleur.

Le chlore attaque l'or même à froid, et produit du chlorure d'or. L'or battu se dissout rapidement dans l'eau de chlore.

Le brome dissout l'or ; l'iode n'exerce pas d'action sur ce métal.

L'or donne aux verres une coloration rose.

On emploie l'or très-divisé pour décorer le verre ou la porcelaine : pour obtenir l'or en poudre destiné à cet usage, on peut le précipiter de sa dissolution par du sulfate de protoxyde de fer ou de l'azotate de protoxyde de mercure. On emploie pour certaines dorures l'or divisé qu'on obtient en broyant avec du

miel de l'or réduit en feuilles. L'or préparé par cette dernière méthode est ordinairement placé en couches minces dans des coquilles.

L'or à $\frac{1000}{1000}$, c'est-à-dire chimiquement pur, peut être obtenu par la méthode suivante : on dissout une pièce d'or dans une eau régale faite avec une partie d'acide azotique à 20° de l'aréomètre et 4 parties d'acide chlorhydrique du commerce. On filtre la liqueur, pour la séparer du chlorure d'argent, et l'on y ajoute un excès de protochlorure d'antimoine dissous dans un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique. L'or se précipite au bout de quelques heures, surtout en chauffant légèrement la liqueur, sous la forme de petites lames cohérentes qui se rassemblent rapidement. On le lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau distillée, et on le fond dans un creuset de terre avec une petite quantité de nitre et de borax. (M. Levol.)

L'or forme avec l'oxygène un protoxyde Au^2O, et un peroxyde Au^2O^3. Ce peroxyde fonctionne comme un véritable acide ; on lui donne ordinairement le nom d'*acide aurique*.

D'après quelques chimistes, il existerait un oxyde d'or intermédiaire, Au^2O^2.

PROTOXYDE D'OR. Au^2O.

Équiv. = 2558,32 ou 204,66.

Le protoxyde d'or a été découvert par Berzélius, et étudié par M. Figuier.

Cet oxyde se présente sous la forme d'une poudre brune ou d'un violet foncé, insoluble, inaltérable à la lumière et inattaquable par les oxacides les plus puissants. Desséché à 100°, le protoxyde d'or est d'un violet bleuâtre ; à 250°, il se décompose en oxygène et en or. Il forme, avec l'acide chlorhydrique, du perchlorure d'or et un dépôt d'or métallique ; avec les acides bromhydrique et iodhydrique un protobromure et un protoiodure d'une couleur brun foncé. Les alcalis caustiques dissolvent le protoxyde d'or, mais seulement au moment de sa précipitation ; cet oxyde forme avec l'ammoniaque un composé fulminant.

Le protoxyde d'or peut être obtenu en décomposant le protochlorure d'or par une dissolution étendue de potasse ; une partie du protoxyde forme un précipité violet foncé, le reste se dissout dans l'alcali qu'il colore en jaune. On le précipite de cette dissolution alcaline sous la forme d'une gelée d'un violet foncé, en saturant incomplétement la liqueur par l'acide azotique.

On prépare aussi le protoxyde d'or en versant une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure dans une dissolution étendue et neutre de perchlorure d'or employée en léger excès ; le mélange porté à l'ébullition laisse déposer du protoxyde d'or. (M. Figuier.)

(*) ACIDE AURIQUE. Au^2O^3.

Équiv. = 2758,32 ou 220,66.

L'acide aurique hydraté se présente avec une couleur tantôt brune, tantôt jaune pâle. Il est insoluble dans l'eau; la lumière le réduit assez rapidement. Il se décompose, vers 245°, en or et en oxygène. L'hydrogène ne le réduit qu'à l'aide d'une légère chaleur. Le charbon et l'oxyde de carbone le ramènent rapidement à l'état métallique; l'alcool bouillant le décompose et en sépare de l'or.

Les acides azotique, sulfurique, acétique, ne le dissolvent qu'en petite quantité; l'eau le précipite de ces dissolutions. Presque tous les acides organiques le ramènent à l'état métallique; l'acide oxalique opère cette réduction très-facilement, en se changeant en acide carbonique. Les acides chlorhydrique, iodhydrique, dissolvent l'acide aurique et forment du chlorure ou de l'iodure d'or.

L'ammoniaque forme avec l'acide aurique un composé fulminant.

On prépare l'acide aurique en précipitant le chlorure d'or par la magnésie ou l'oxyde de zinc; il se forme des aurates de magnésie ou de zinc qui sont insolubles; ces sels, traités à froid par l'acide azotique étendu, sont décomposés et donnent de l'acide aurique. (Pelletier.)

On obtient facilement l'acide aurique par le procédé suivant: on dissout le perchlorure d'or dans l'eau, on le sature aussi exactement que possible par le carbonate de soude et l'on maintient la liqueur à l'ébullition pendant une demi-heure. La plus grande partie de l'or se sépare à l'état d'acide aurique d'un brun foncé; l'autre partie reste dans la liqueur. En ajoutant à la dissolution une nouvelle quantité de carbonate de soude, et en la saturant exactement par l'acide sulfurique, on obtient par l'ébullition le reste de l'acide aurique sous la forme d'un précipité jaune clair. L'acide aurique ainsi obtenu est un hydrate ayant pour formule : $Au^2O^3,10HO$: le précipité brun foncé a pour composition : $Au^2O^3,8HO$. (M. Figuier.)

On peut encore préparer l'acide aurique en faisant bouillir pendant quelques minutes le chlorure d'or avec un excès de potasse, et en précipitant ensuite l'aurate de potasse par un excès d'acide acétique. On obtient ainsi de l'acide aurique hydraté et parfaitement pur, qui se dissout à froid dans la potasse; cette dissolution donne, par une évaporation dans le vide, un aurate de potasse cristallisé.

L'aurate de potasse ainsi préparé se présente en cristaux mamelonnés jaunes; il contient de l'eau de cristallisation; quand on le chauffe légèrement, il se décompose en dégageant de l'oxygène, et laisse un mélange de potasse et d'or métallique. (Frémy.)

(*) OR FULMINANT.

On connaît deux espèces d'or fulminant : l'un contient du chlore, l'autre n'en contient pas.

Or fulminant ne contenant pas de chlore. — Lorsqu'on fait digérer de l'acide aurique avec de l'ammoniaque, on obtient un corps de couleur grise qui détone par le choc, par le frottement, par l'influence d'une faible chaleur, et souvent même spontanément ; toutefois ce corps peut être décomposé sans détonation, lorsqu'on le chauffe avec 20 ou 30 fois son poids de sulfate de potasse, d'oxyde de cuivre ou de massicot.

Ce corps paraît devoir être représenté par l'une des deux formules suivantes : $2AzH^3,Au^2,O^3,HO{=}AzH^3Au^2Az,4HO$. (M. Dumas.)

Or fulminant contenant du chlore. — Lorsqu'on fait digérer du chlorure d'or avec un excès d'ammoniaque, on obtient un corps jaune, fulminant comme le précédent. Ce corps contient 73,0 d'or, 4,5 de chlore, 9,8 d'azote, 2,2 d'hydrogène et 10,5 d'oxygène. (M. Dumas.)

Cet or fulminant, traité par un mélange d'ammoniaque et de potasse caustique, laisse un résidu identique au précipité fulminant préparé avec l'acide aurique et l'ammoniaque.

(*) POURPRE DE CASSIUS.

On donne le nom de *pourpre de Cassius* au précipité d'un rouge pourpre que l'on obtient en traitant du chlorure d'or par un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain. Le précipité qui se forme dans une liqueur concentrée a une couleur brune.

Le pourpre de Cassius a été soumis à un très-grand nombre de recherches, et cependant sa véritable nature n'est pas encore bien connue.

Le pourpre de Cassius se dissout dans l'ammoniaque lorsqu'il est humide ; cette dissolution se décompose lentement à la lumière, devient d'abord bleue, puis incolore, et laisse déposer de l'or métallique, tandis que l'acide stannique reste en dissolution dans l'ammoniaque.

Le pourpre de Cassius est insoluble dans les dissolutions de potasse et de soude caustique ; il se dissout dans le verre fondu en le colorant en rose ou en rouge-rubis plus ou moins foncé.

On obtient par le procédé suivant un pourpre de Cassius présentant une composition constante. (M. Figuier).

On dissout 20 grammes d'or dans 100 grammes d'une eau régale faite avec 20 parties d'acide azotique et 86 parties d'acide chlorhydrique du commerce ; on évapore la dissolution jusqu'à siccité au bain-marie. Le résidu est repris par l'eau et la dissolution filtrée, mêlée à 7 ou 8 décilitres d'eau, est mise en con-

tact avec de la grenaille d'étain : elle se trouble et brunit au bout de quelques minutes, en laissant déposer un précipité de pourpre. Il ne reste plus qu'à le laver et à le dessécher à une douce chaleur.

Le protoxyde d'or, traité à chaud par le stannate de potasse, donne un pourpre identique au précédent par sa composition et ses propriétés.

Le pourpre, préparé avec le chlorure d'or et les dissolutions d'étain, contient de l'acide stannique libre ; on peut facilement le purifier en le faisant bouillir pendant quelques minutes avec une dissolution de potasse caustique. (M. Figuier.)

Le précipité que l'on obtient en traitant du perchlorure d'or par du perchlorure d'étain est toujours brun. Pour préparer un beau précipité pourpre, on doit décomposer le chlorure d'or par des mélanges de protochlorure et de perchlorure d'étain.

Les proportions suivantes donnent un beau pourpre de Cassius. On fait dissoudre d'abord 1 partie d'étain en grenaille dans l'acide chlorhydrique ; on dissout d'un autre côté 2 parties d'étain dans une eau régale composée de 3 parties d'acide azotique et 1 partie d'acide chlorhydrique. On attaque 7 parties d'or par une eau régale composée de 1 partie d'acide azotique et de 6 parties d'acide chlorhydrique. On étend cette dissolution de 3 litres 1/2 d'eau, on y mêle le deutochlorure d'étain, et l'on y ajoute le protochlorure d'étain goutte à goutte jusqu'à ce que le précipité soit d'un beau pourpre; un excès de protochlorure le brunit, et un excès de deutochlorure le rend violent. (M. Buisson.)

Le pourpre de Cassius est employé pour colorer les verres, les cristaux et la porcelaine en rose et en pourpre.

CARACTÈRES DES DISSOLUTIONS D'OR.

Les différents réactifs forment les précipités suivants dans les dissolutions d'or, et particulièrement dans le perchlorure d'or, qui est la dissolution la plus employée.

Potasse. — Il ne se forme pas de précipité quand la potasse est en grand excès.

Ammoniaque. — Précipité jaune d'or fulminant.

Carbonate de potasse. — Pas de précipité.

(*) *Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité jaune d'or fulminant accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

(*) *Acide oxalique.*—Coloration noire ; lorsqu'on opère à chaud, la réduction du sel d'or est instantanée, il se dégage de l'acide carbonique.

(*) *Cyanoferrure de potassium.* — Coloration d'un vert émeraude.

(*) *Azotate de protoxyde de mercure.* — Précipité noir.

Sulfate de protoxyde de fer. — D'abord coloration lorsque les

dissolutions de chlorure d'or sont très-étendues, et ensuite précipité d'or qui prend de l'éclat par la pression.

Protochlorure d'étain. — Précipité brun, de teinte variable.

Protochlorure d'antimoine. — Précipité jaune, brillant, d'or métallique.

(*) *Iodure de potassium.*—Coloration noire, et ensuite précipité jaune verdâtre d'iodure d'or.

(*) *Tannin.* — Précipité noir d'or métallique, devenant jaune par la chaleur.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir soluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir se formant même dans les dissolutions très-acides.

(*) *Acides hypophosphoreux, phosphoreux, sulfureux.* — Réduction du sel d'or ; la liqueur devient bleue lorsqu'elle ne contient qu'une faible proportion d'or, et laisse précipiter l'or quand on la porte à l'ébullition.

Zinc. — Précipité brun d'or métallique.

Les sels d'or sont réduits par un grand nombre de corps organiques, surtout en présence d'un excès de potasse.

Ils tachent la peau en rose. Leur réaction est toujours acide ; ils se décomposent tous sous l'influence d'une chaleur rouge, et laissent de l'or métallique.

PROTOCHLORURE D'OR. Au^2Cl.

Le protochlorure d'or a une couleur jaune pâle; il est insoluble dans l'eau. Ce corps est très-peu stable; une faible chaleur ou un rayon lumineux le transforment en or métallique et en perchlorure.

Les alcalis le transforment en protoxyde d'or.

On prépare le protochlorure d'or en soumettant à une température de 200° environ le perchlorure d'or qui, dans ce cas, dégage du chlore et se transforme en perchlorure.

PERCHLORURE D'OR. Au^2Cl^3.

Équiv. = 3787,92 ou 303,03.

Le perchlorure d'or est un corps d'un rouge brun, déliquescent, difficilement cristallisable; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, sa dissolution est d'un jaune très-foncé.

Il se décompose sous l'influence de la lumière en chlore et en protochlorure : la chaleur agit de la même manière ou le dédouble en chlore et en or métallique, lorsque la température est élevée.

La dissolution du chlorure d'or dans l'éther était autrefois employée en médecine; on lui donnait le nom d'*or potable*; elle servait quelquefois à dorer l'acier. Cette liqueur se décom-

pose spontanément et laisse déposer à la longue de l'or métallique.

Les acides acétique, citrique, tartrique, ne réduisent pas le chlorure d'or; mais l'acide oxalique et les oxalates alcalins le réduisent facilement. Cette propriété a été mise à profit dans l'analyse pour séparer l'or de quelques métaux.

Le chlorure d'or se combine avec l'acide chlorhydrique pour former un *chlorhydrate de chlorure d'or*. Ce corps est très-soluble dans l'eau, il cristallise en prismes allongés d'un jaune d'or, et se décompose par la chaleur, en laissant pour résidu du perchlorure, du protochlorure d'or, ou de l'or métallique, selon la température à laquelle il a été soumis.

La potasse et la soude caustiques dissolvent le chlorure d'or, et le transforment en aurate de potasse et en chlorure de potassium. Les acides, et principalement l'acide acétique, précipitent l'acide aurique de cette dissolution.

Les carbonates alcalins réagissent comme les alcalis sur le chlorure d'or.

L'ammoniaque produit dans sa dissolution un précipité jaune d'or fulminant.

Le chlorure d'or jouit de la propriété de se combiner avec la plupart des chlorures alcalins, terreux et métalliques, pour former des chlorosels. Ces sels doubles, dans lesquels le perchlorure d'or joue le rôle d'acide, et l'autre chlorure le rôle de base, cristallisent en général avec facilité et sont beaucoup plus stables que le perchlorure d'or.

Le chlorure d'or et de potassium (chloro-aurate de potassium) a pour formule $Au^2Cl^3,KCl,5HO$; il cristallise en prismes quadrangulaires allongés, ou en tables hexagonales d'une couleur jaune; il s'effleurit à l'air et se transforme à une douce chaleur en une combinaison de chlorure de potassium et de protochlorure d'or; pendant cette décomposition il se dégage du chlore.

Le chlorure d'or et de sodium (chloro-aurate de sodium) a pour formule $Au^2Cl^3,NaCl,4HO$; il est jaune et cristallise en prismes quadrangulaires allongés, inaltérables à l'air; ce sel double est employé dans le traitement des maladies vénériennes.

On prépare le chlorure d'or en attaquant l'or par l'eau régale, et en évaporant la liqueur de manière à chasser l'excès d'acide sans décomposer le chlorure.

ALLIAGES D'OR.

L'or se combine avec presque tous les métaux.

Il s'unit directement avec le manganèse, le fer, le zinc, le cobalt, le nickel, le cuivre, l'étain, l'antimoine, le bismuth, l'argent, etc.

ALLIAGES D'OR ET DE CUIVRE.

L'or s'allie en toutes proportions avec le cuivre.

Le cuivre rehausse la couleur de l'or, augmente sa dureté, le rend plus fusible, mais diminue sa malléabilité et sa ductilité.

La densité des alliages d'or et de cuivre est moindre que la moyenne des densités des métaux qui les composent.

La présence d'une quantité extrêmement petite de plomb dans les alliages de cuivre et d'or, et principalement dans les alliages monétaires, les rend très-cassants.

Les alliages de cuivre et d'or sont beaucoup plus fusibles que l'or, et leur fusibilité augmente avec la proportion du cuivre, aussi les emploie-t-on pour souder l'or.

La soudure connue sous le nom d'*or rouge* est formée de 5 parties d'or et de 1 partie de cuivre. Quelquefois on ajoute une certaine quantité d'argent aux alliages de cuivre et d'or employés comme soudure. L'or à 750 millièmes est soudé en général avec un alliage composé de 4 parties d'or, 1 partie de cuivre et 1 partie d'argent.

L'or, étant un métal peu dur, ne peut être employé à l'état de pureté pour fabriquer les monnaies, les médailles ou les bijoux. Des monnaies d'or pur se déformeraient rapidement, et leur empreinte serait peu durable. On durcit l'or en y ajoutant du cuivre.

La fabrication de ces divers alliages est soumise au même contrôle que ceux d'argent, et leur titre est réglé par une loi. On connaît plusieurs titres pour l'or :

	Titre.	Tolerance.
Monnaies	$\frac{900}{1000}$	$\frac{2}{1000}$
Médailles	$\frac{916}{1000}$	$\frac{2}{1000}$
Bijoux	$\frac{750}{1000}$, $\frac{840}{1000}$, $\frac{920}{1000}$	$\frac{3}{1000}$

Les alliages d'or et de cuivre se ternissent d'autant plus vite à l'air que leur titre est plus bas. On peut les rendre brillants en les passant dans de l'ammoniaque caustique, et en les lavant ensuite à grande eau.

Pour donner aux alliages d'or la couleur franche de l'or pur, on les soumet à une opération qu'on appelle *mise en couleur*. Cette opération consiste à déposer à la surface de l'alliage une couche mince de cuivre métallique, ou à dissoudre une partie du cuivre et de l'argent contenus dans l'alliage, afin de laisser l'or presque pur à la surface.

AMALGAMES D'OR.

L'or se combine très facilement avec le mercure, même à la

température ordinaire. Il suffit d'exposer une lame d'or à la plus faible émanation mercurielle pour la blanchir. Cette propriété sert même quelquefois à reconnaître des traces de mercure. Une pièce d'or frottée avec du mercure devient très-fragile et peut se briser facilement entre les doigts.

Le mercure dissout une grande quantité d'or sans cesser d'être liquide. L'amalgame est d'un blanc d'argent; lorsqu'il est saturé d'or, il devient légèrement jaunâtre, et prend la consistance de la cire.

L'or *en écailles*, nommé souvent *poudre d'or*, qu'on emploie dans la peinture, s'obtient en alliant 1 partie d'or et 8 parties de mercure, et en séparant ensuite ce dernier métal par la distillation.

Tous les amalgames d'or laissent un résidu d'or pur lorsqu'on les chauffe au rouge vif.

ALLIAGES D'OR ET D'ARGENT.

L'or et l'argent peuvent s'unir en toutes proportions. Les alliages d'or et d'argent, abandonnés à un refroidissement très-lent, éprouvent une sorte de liquation.

La densité de ces alliages est à peu près la même que la moyenne des densités des métaux qui les constituent.

Les alliages d'or et d'argent sont plus fusibles que l'or.

Ils sont plus durs et plus élastiques que l'or et l'argent.

Ces alliages sont très-employés par les orfèvres, et portent les noms d'*or jaune*, d'*or pâle*, d'*or vert*, d'*électrum*.

L'or vert, qui est l'alliage le plus employé, est formé d'environ 70 parties d'or et de 30 parties d'argent.

L'*électrum* se compose de 4 parties d'or et de 1 partie d'argent.

Le *vermeil* est de l'argent doré.

Il existe des alliages naturels d'or et d'argent qui présentent les compositions les plus diverses. (MM. Boussingault et G. Rose.)

ANALYSE DES ALLIAGES D'OR.

La détermination approximative du titre de l'or peut être faite avec la *pierre de touche*, et porte le nom d'*essai au touchau*. Cette opération, entre des mains exercées, donne le titre d'un alliage d'or à moins d'un centième, et présente l'avantage de ne pas altérer les pièces dont on veut connaître approximativement le titre.

L'essai au touchau nécessite l'emploi : 1° de la *pierre de touche*; 2° des *touchaux*; 3° de l'*acide pour les touchaux*.

La pierre qui sert pour les essais au touchau est connue sous le nom de *cornéenne lydienne*, ou simplement de *lydienne*, parce qu'on la retirait autrefois de la Lydie. On se sert maintenant de celles qui viennent de Saxe, de Bohême ou de Silésie. Les pierres

de Silésie sont des basaltes; elles sont formées de 50 de silice, 25 d'oxyde de fer, 15 d'alumine, 8 de chaux et 2 de magnésie. Elles sont noires, très-dures, inattaquables par les acides; elles sont rugueuses, et retiennent facilement les traces des alliages d'or qu'on frotte contre leur surface.

D'Arcet a préparé des pierres de touche qui présentent les principales propriétés des pierres naturelles.

Les *touchaux* sont de petites lames d'alliage d'or et de cuivre dont les titres sont connus. On s'en sert pour comparer leurs traces sur la pierre de touche avant et après l'action de l'acide, avec les traces laissées dans les mêmes circonstances par les alliages qu'on examine.

L'*acide pour les touchaux* se compose de 98 parties d'acide azotique de 1,340 de densité (37° Baumé), de 2 parties d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,173 (21° Baumé), de 25 parties d'eau. L'acide pour les touchaux peut être formé de 123 parties d'acide azotique à 31° Baumé et de 2 parties d'acide chlorhydrique à 21° Baumé. (M. Levol.)

Pour essayer un alliage d'or à la pierre de touche, on fait sur cette pierre plusieurs *touches* de 4 à 5 millimètres de longueur sur 2 à 3 millimètres de largeur; on a le soin de ne pas se servir des premières touches, si l'objet a été fortement dérocbé ou mis en couleur, parce que, sa surface se trouvant à un titre plus élevé que l'intérieur, l'essai fait sur les premières touches serait inexact.

La trace définitive étant faite, on la compare avec d'autres traces laissées par des touchaux dont les titres sont connus; on mouille ces diverses traces avec une barbe de plume ou une baguette de verre trempée dans l'acide, et l'on examine l'effet de l'acide.

La trace disparaît entièrement et presque subitement si elle a été faite avec du cuivre; elle résiste si le bijou est au titre de 750 millièmes ou au-dessus; dans ce cas, un linge fin passé légèrement sur la pierre n'enlève pas la trace.

Avec une certaine habitude, on évalue d'une manière très-approximative le titre de l'alliage en consultant la teinte verte plus ou moins foncée que prend l'acide, ainsi que l'épaisseur et la couleur de la trace d'or qui reste sur la pierre, surtout en faisant des épreuves comparatives avec les touchaux dont les titres sont connus.

ANALYSE DES ALLIAGES D'OR PAR LA COUPELLATION.

Ce mode d'essai, qui remonte à une époque fort ancienne, est fondé sur la propriété que présente l'or d'être inaltérable au contact de l'air aux températures les plus élevées, tandis que le cuivre et la plupart des autres métaux qui l'accompagnent, placés dans les mêmes circonstances, s'oxydent au contraire avec facilité.

Nous supposerons d'abord qu'il s'agit d'analyser un alliage binaire d'or et de cuivre.

Il est assez difficile d'analyser exactement les alliages d'or et de cuivre en les passant à la coupelle avec du plomb, et en déterminant le poids du bouton de retour ; ce bouton retient toujours du cuivre et même du plomb ; et de plus, si l'alliage contenait de l'argent, ce métal reste uni à l'or. Toutefois, dans des essais qui ne nécessitent pas un très-haut degré de précision, la coupellation suffit pour l'analyse des alliages d'or et de cuivre : on peut même dire qu'elle fournit quelquefois des résultats plus précis que la coupellation de l'argent, parce que l'or est moins volatil que ce dernier métal, et pénètre plus difficilement dans la coupelle.

Des expériences faites sur des monnaies, des médailles d'or et sur des alliages d'or et de cuivre, qu'on a coupellés avec du plomb, à une température d'un *rouge vif*, ont indiqué quelquefois très-exactement le titre de l'or, mais elles ont aussi donné des surcharges ou des pertes de 1, 2 et 3 millièmes. La principale difficulté que présente la coupellation directe d'un alliage d'or et de cuivre paraît consister surtout dans l'absorption de l'or par la coupelle, lorsque la température est très-élevée, et dans l'impossibilité de séparer complétement le cuivre et le plomb, lorsqu'au contraire la température est trop basse.

Pour analyser exactement un alliage d'or et de cuivre, on le coupelle à une température modérée avec une certaine quantité d'argent, et l'on traite le bouton par un excès d'acide azotique qui dissout les métaux étrangers et laisse l'or à l'état de pureté. Cette opération porte le nom de *départ*.

Pour que l'analyse donne des résultats exacts, on doit observer un certain rapport entre la proportion de l'or et celle de l'argent qu'on ajoute à l'alliage.

Si l'on employait une trop faible quantité d'argent, la présence de l'or empêcherait l'acide azotique de dissoudre entièrement le cuivre et l'argent. Si l'argent était en grand excès, l'or, après l'action de l'acide azotique, serait très-divisé, et par conséquent plus difficile à rassembler et à laver.

Une longue expérience a montré que l'opération du départ, c'est-à-dire la séparation de l'argent au moyen de l'acide azotique, se fait d'une manière complète lorsque le bouton renferme 1 partie d'or et 3 parties d'argent ; aussi donne-t-on le nom d'*inquartation* à l'opération qui a pour but d'ajouter à l'alliage une quantité d'argent telle, que l'or soit à l'argent dans le rapport de 1 : 3.

Quant au plomb nécessaire pour passer l'alliage à la coupelle, sa proportion doit augmenter avec celle du cuivre.

La coupellation de l'or n'exige pas les mêmes soins minutieux que la coupellation de l'argent, parce que le *rochage* est moins à craindre, et surtout parce que l'or n'est point volatil, et que la coupelle l'absorbe difficilement.

Cependant, l'alliage ne doit être laissé dans le moufle que le temps nécessaire à sa coupellation. Si l'or était abandonné pen-

dant quelques minutes dans la coupelle à une température d'un rouge vif, et au milieu du courant d'air qui s'établit toujours dans le moufle, il pourrait éprouver une perte de 2 à 3 millièmes de son poids.

Avant de procéder à l'analyse exacte d'un alliage d'or, il faut connaître approximativement son titre; afin de l'inquarter, on *approxime* au moyen de la pierre de touche, ou en passant à la coupelle, 0gr,100 d'alliage avec 0,300 d'argent et 1 gramme de plomb. Le bouton, aplati et mis en ébullition pendant quelques minutes avec 5 ou 6 gr. d'acide azotique, donne un résidu d'or dont le poids indique le titre approximatif de l'alliage.

On pèse ensuite avec exactitude 0gr,500 d'alliage, on l'introduit dans un petit morceau de papier avec la quantité d'argent nécessaire.

On pèse également le plomb nécessaire à la coupellation, et on le porte dans une coupelle bien rouge; lorsque le plomb est *découvert*, c'est-à-dire que sa surface est nette et brillante, on y ajoute l'alliage ainsi que l'argent. Les phénomènes indiqués dans la coupellation de l'argent se représentent avec quelques légères différences dans la coupellation de l'or.

Lorsque le bouton s'est fixé, on l'enlève, on l'aplatit sur un tas d'acier, on le recuit, on le lamine, et on le recuit une seconde fois. La lame mince ainsi obtenue, roulée sur elle même en spirale, constitue le cornet qu'il faut soumettre au départ, c'est-à-dire à l'action de l'acide azotique.

On introduit le cornet dans un petit matras d'essai et on le fait bouillir une première fois pendant 20 minutes avec 30 à 35 gr. d'acide azotique à 22° Baumé, et une seconde fois pendant 10 minutes avec 25 à 30 gr. du même acide à 32° Baumé. Un acide trop concentré employé en premier lieu pourrait déchirer le cornet.

Après cette double ébullition, on lave le cornet à deux reprises avec de l'eau distillée; on remplit entièrement d'eau le matras, et on le renverse avec précaution dans un petit creuset d'argile où le cornet tombe sans se briser. On décante l'eau qui recouvre l'or, et on porte le creuset à une température rouge, mais insuffisante toutefois pour fondre le métal. Le poids du cornet donne le titre de l'alliage.

Le cornet qui a subi l'action de l'acide azotique est volumineux, d'un brun jaunâtre et excessivement friable; il serait impossible de le toucher avec les doigts sans le briser; on ne doit le manier que sous l'eau; le recuit rapproche les particules de l'or et leur donne de l'adhérence.

Pendant le recuit, le cornet, sans changer de forme, se réduit à la moitié ou au tiers de son volume.

Le départ exécuté convenablement ne laisse avec l'or que des traces d'argent qui produisent une légère surcharge sur les alliages très-riches en or qui n'ont exigé que peu de plomb pour leur coupellation.

Lorsque l'alliage est au contraire trop chargé de cuivre, cette surcharge se trouve dissimulée par l'absorption de l'or dans la coupelle.

Pour les titres intermédiaires, la surcharge et la perte peuvent se compenser, et donnent un titre exact.

AFFINAGE DES MÉTAUX PRÉCIEUX.

On donne ce nom à une opération exécutée en grand dans plusieurs usines, où l'on retire l'argent et l'or des alliages ternaires d'or, d'argent et de cuivre qu'on trouve dans le commerce. Cette opération consiste à traiter les alliages par l'acide sulfurique concentré et bouillant, qui dissout l'argent et le cuivre sans attaquer l'or; l'or étant séparé de la dissolution, on précipite l'argent au moyen du cuivre métallique, en sorte que les produits définitifs sont de l'or, de l'argent et du sulfate de cuivre.

L'argent contenant 1/2000 d'or peut être économiquement traité par ce procédé; aussi a-t-on pu retirer l'or des pièces d'argent fabriquées au commencement de ce siècle avant que les procédés d'affinage fussent aussi parfaits qu'ils le sont aujourd'hui.

EXTRACTION DE L'OR.

L'or se trouve presque toujours à l'état natif; quelquefois il est pur; le plus souvent il renferme des quantités variables d'argent. Dans certaines localités, on le rencontre en combinaison avec le tellure.

Il est ordinairement cristallisé en cubes, ou en octaèdres, ou sous des formes qui en dérivent; on le rencontre aussi en lamelles, en paillettes ou ramifications. On l'observe, mais assez rarement, en masses isolées, qui portent le nom de *pépites*.

Les mines d'or les plus riches sont les filons de sulfure d'argent aurifère qui traversent les terrains intermédiaires; telles sont les mines du Mexique, du Pérou, de la Hongrie et de la Transylvanie et des monts Ourals en Sibérie.

Il existe aussi, mais d'une manière accidentelle, dans les mines de cuivre du Hartz et de la Suède, dans les pyrites de fer du Piémont, de Freyberg en Saxe, de Bérézovsk en Sibérie, de Marmato dans la Nouvelle-Grenade. On a trouvé dans la Californie et en Australie des filons de quartz aurifère d'une grande richesse.

L'or, disséminé en paillettes dans les sables argileux et ferrugineux, forme des sables aurifères qui sont charriés par un très-grand nombre de rivières et que l'on exploite souvent avec avantage.

Les sables les plus riches sont ceux qu'on a découverts dans la Californie et dans l'Australie; les sables du Brésil sont moins riches, mais on y trouve en même temps du platine, des diamants, etc. On cite aussi ceux du Chili, de la Nouvelle-Grenade, du Mexique et du Pérou, de la Sibérie.

Il existe en Europe un grand nombre de sables aurifères, mais ils sont beaucoup moins riches que ceux d'Amérique.

En France, les rivières aurifères sont très-nombreuses ; nous citerons l'Ariége, le Gardon, la Cèse, le Rhône aux environs de Genève, le Rhin près de Strasbourg, la Garonne près de Toulouse, l'Hérault près de Montpellier, etc. Ces sables ne sont pas assez riches pour être exploités régulièrement.

L'or s'extrait des terrains d'alluvion ou des filons par des procédés que nous allons indiquer.

OR DES TERRAINS D'ALLUVION.

L'alluvion aurifère est soumise à un courant d'eau assez rapide dans un canal étroit.

Les matières terreuses sont enlevées facilement par l'eau. Lorsqu'il ne reste plus que du gravier, le lavage se termine dans un grand plat de bois de forme conique ; on obtient d'abord un sable ferrugineux qui, soumis à un second lavage, donne de l'or en poudre.

Lorsque l'or contient des grains de platine, on l'amalgame en le frottant sous l'eau avec du mercure : dans ce cas, l'or seul se dissout dans le mercure ; l'amalgame est soumis ensuite à la distillation.

L'or de Choco contient environ 12 pour 100 de platine en grains.

OR DES FILONS.

L'or des filons se trouve ordinairement mélangé à la pyrite de fer, à l'oxyde de fer, à la blende, au sulfure d'antimoine, etc.

Dans plusieurs contrées, on exploite les sulfures de cuivre, de plomb, d'argent, qui renferment assez d'or pour couvrir les frais du travail. Il y a des minerais aurifères dans lesquels la proportion d'or ne s'élève pas à $\frac{1}{200000}$, et qui cependant sont traités avec avantage.

On extrait l'or :

1° Par la fonte ;

2° Par le lavage ;

3° Par l'amalgamation.

Le traitement par la fonte consiste à fondre le minerai, soit seul, soit avec des matières plombifères, de manière à former des mattes qui sont soumises à l'action du plomb fondu qui s'allie à l'or. L'or est ensuite séparé par la coupellation.

L'extraction de l'or par lavage est une opération dans laquelle le minerai, après avoir été grillé dans un fourneau à réverbère, est soumis au lavage dans des plats de bois, et débarrassé ainsi des matières étrangères plus légères que l'or, qui se trouvent entraînées par les lavages.

L'amalgamation convient à tous les minerais.

Cette méthode consiste à broyer du minerai avec du mercure au moyen d'un moulin qui ressemble beaucoup à celui

que l'on emploie pour broyer le sable dans les fabriques de porcelaine.

On fait arriver un courant d'eau continu sur le minerai, afin d'enlever les matières étrangères; on retire l'amalgame à mesure qu'il se forme; on le filtre pour le séparer du mercure en excès, et on le soumet ensuite à la distillation. On obtient ainsi de l'or argentifère.

En Californie et en Australie, on emploie, depuis quelques années, un procédé analogue pour extraire l'or des roches quartzeuses qui le renferment. La machine en usage, qui broie, lave et amalgame le minerai du même coup, a été imaginée par M. Berdan, de New-York. On assure que l'extraction de l'or par cette méthode est tellement supérieure à ce qu'on obtient à l'aide des procédés anciens, que les résidus des lavages ordinaires rendent, dans la machine de Berdan, plus d'or qu'on n'en avait retiré du minerai à la première opération.

Pour séparer l'or de l'argent, on chauffe l'alliage au rouge obscur dans un vase poreux, pendant vingt-quatre ou trente heures, avec un ciment composé de sel marin et de brique pilée; l'or se débarrasse alors de presque tout l'argent ; l'argent passe dans le ciment à l'état de chlorure, d'où il est extrait par l'amalgamation.

DORURE.

Un grand nombre d'objets sont dorés au moyen de feuilles d'or qu'on fixe avec différents *mordants*. C'est ainsi qu'on dore le bois, le carton, le cuir, les grilles de fer, etc.

Pendant longtemps on dorait le cuivre et ses alliages au moyen d'un amalgame d'or qu'on appliquait sur les pièces parfaitement décapées; on chauffait pour volatiliser le mercure, et l'on obtenait une pellicule d'or adhérente dont l'épaisseur ne pouvait dépasser une certaine limite.

Cette méthode est presque complétement remplacée par la *dorure au trempé* et par la *dorure galvanique*.

La dorure au trempé s'emploie surtout pour les bijoux de cuivre qu'on veut recouvrir d'une légère couche d'or; on se sert d'une dissolution de perchlorure d'or et de bicarbonate de potasse; il suffit de plonger dans cette liqueur pendant une demi-minute les objets préalablement décapés avec soin. Ils sont ensuite lavés à grande eau et séchés. Pour préparer ce bain, on dissout l'or dans l'eau régale; puis, après évaporation de l'excès d'acide, on redissout le chlorure d'or, avec 7 fois son poids de bicarbonate de potasse, dans 130 fois son poids d'eau.

Les procédés galvaniques permettent de déposer sur un métal quelconque une couche d'or adhérente et dont l'épaisseur augmente à volonté. La dissolution d'or qui convient le mieux pour cet usage est le cyanure double d'or et de potassium.

Les objets doivent être décapés et soumis à des préparations variables avec la nature du métal; on les plonge dans le bain

aurifère en les mettant en communication avec les deux pôles d'une pile dont l'intensité doit être convenable. L'épaisseur de la couche d'or déposée dépend de la durée de l'immersion et de l'intensité du courant électrique.

On argente par des procédés analogues en remplaçant le bain aurifère par une dissolution de cyanure de potassium et d'argent, ou mieux de cyanure de calcium et d'argent.

On obtient aussi par les procédés galvaniques des dépôts de platine, de cuivre, de zinc, etc., ou même d'alliages métalliques, tels que le bronze et le laiton.

GALVANOPLASTIE.

La galvanoplastie est d'invention toute moderne; les travaux de MM. Daniell, de la Rive, Spencer et Jacobi, lui ont servi de base.

Dans la galvanoplastie, on peut se proposer de résoudre deux questions :

1° Recouvrir un objet donné, au moyen d'un courant électrique, d'un métal sous la forme d'une couche continue, qui reproduit tous les détails de l'objet.

2° Précipiter sur le moule d'un objet une couche métallique continue qui, séparée du moule, est la représentation extérieure de l'objet lui-même.

Dans les deux cas, la reproduction du modèle est fondée sur la propriété que possèdent les courants électriques de décomposer les sels métalliques en dissolution, de telle sorte que le métal réduit se porte au pôle négatif, tandis que l'oxygène et les acides provenant de la décomposition du sel se portent au pôle positif.

Le métal que l'on emploie le plus souvent est le cuivre; on décompose par un faible courant électrique une dissolution de sulfate de cuivre saturée et un peu acide. L'objet qu'on veut recouvrir de cuivre est placé au pôle négatif de la pile et plonge dans la dissolution; s'il n'est pas conducteur, on le recouvre de plombagine; c'est le cas le plus général, car on commence le plus souvent par mouler en plâtre ou mieux en gutta-percha l'objet qu'on veut reproduire. Ce moule non conducteur est *métallisé* avec de la plombagine, puis recouvert d'un dépôt de cuivre qui représente exactement l'objet proposé.

Les moules de plâtre doivent être imprégnés d'acide stéarique fondu qui les rend imperméables.

PLATINE. Pt.

Equiv. = 1232,08 ou 98,56.

Le platine n'a été introduit en Europe que vers l'année 1740;

son nom vient du mot espagnol *platina*, diminutif de *plata*, argent. Ce métal était connu depuis longtemps en Amérique, mais on n'en faisait aucun usage; ce n'est que depuis le commencement de ce siècle qu'il est employé dans les laboratoires de chimie et dans les arts.

Le platine forgé est presque aussi blanc que l'argent; il prend un grand éclat par le poli; il n'a ni saveur ni odeur; il est très-ductile et très-malléable; il occupe le cinquième rang parmi les métaux pour la malléabilité et le troisième pour la ductilité.

Un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 124 kilogrammes.

Le platine est plus mou que l'argent; mais des traces d'iridium augmentent sa dureté. Il est plus dur que le cuivre et moins dur que le fer. C'est le moins dilatable de tous les métaux. Sa densité varie entre 21,47 et 21,53, selon qu'il a été plus ou moins écroui. La densité du platine fondu est seulement 21. (Marchand.) Elle est égale à 21,15 suivant MM. Deville et Debray.

Le platine est infusible au feu de forge, mais il fond facilement au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, ou à la chaleur produite par une pile énergique. A la chaleur blanche, il se ramollit, se laisse forger, et peut se souder sur lui-même comme le fer. Cette propriété est très-précieuse pour la fabrication des ustensiles de platine. Le platine paraît être volatil lorsqu'on le chauffe à une température très-élevée, et produit des étincelles brillantes quand on l'expose à la flamme du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.

Le platine n'est oxydé par l'air ni à froid ni à chaud. Il ne décompose l'eau dans aucune circonstance, et n'est attaqué que par un petit nombre d'acides.

L'acide azotique n'a pas d'action sur le platine pur, mais il le dissout lorsqu'il est allié à une quantité suffisante d'argent ou d'or. Son véritable dissolvant est l'eau régale : 100 parties d'une eau régale, formée de 75 parties d'acide chlorhydrique à 15° et de 25 parties d'acide azotique à 35°, peuvent dissoudre 13,2 parties de platine.

Les acides sulfurique et chlorhydrique ne dissolvent pas le platine.

Le platine est fortement attaqué par la potasse et la lithine, et plus difficilement par la soude. Un mélange de nitre et de potasse l'attaque très-rapidement.

Le bisulfate de potasse agit aussi sur le platine.

Plusieurs oxydes, même ceux qui sont irréductibles par la chaleur, attaquent le platine sous l'influence d'une température élevée.

Le platine en mousse s'unit au soufre lorsqu'on le chauffe suffisamment; le platine forgé ne se sulfure que très-difficilement.

Le phosphore et l'arsenic s'unissent aussi au platine en éponge, et forment un phosphure et un arséniure très-fusibles.

Le chlore est absorbé lentement par le platine. L'iode et le brome n'ont pas d'action sur lui.

Un mélange de silice et de charbon attaque ce métal, et forme du siliciure de platine (M. Boussingault) ; les creusets de platine se trouvent rapidement attaqués lorsqu'on les chauffe dans un feu de charbon, car les cendres contiennent toujours de la silice. Il est indispensable, pour conserver un creuset de platine, de l'introduire dans un creuset de Hesse quand on le chauffe au charbon.

Le platine s'allie avec presque tous les métaux à une température plus ou moins élevée ; lorsqu'il est très-divisé, il peut s'unir au mercure.

Le platine métallique se présente sous différents aspects.

Lorsqu'il provient de la calcination du chlorure de platine ammoniacal, il est spongieux, terne, d'un gris cendré : on le nomme alors *platine en éponge* ou *en mousse*. L'éponge de platine prend de l'éclat par le frottement.

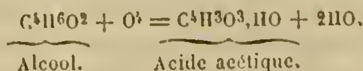
Lorsque le platine se précipite d'une de ses dissolutions, il se présente quelquefois sous la forme d'une poudre noire que l'on nomme *noir de platine*. On peut préparer le noir de platine par différentes méthodes; celle que l'on suit ordinairement consiste à dissoudre du protochlorure de platine dans une dissolution concentrée de potasse, et à verser peu à peu de l'alcool dans la liqueur chaude, qu'on remue continuellement jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence : il se dégage de l'acide carbonique, et le platine se précipite sous la forme d'une poussière noire que l'on fait bouillir successivement avec de l'alcool, de l'acide chlorhydrique, de la potasse, et, en dernier lieu, avec de l'eau. (M. Liebig.)

L'éponge et le noir de platine peuvent, comme le charbon, condenser les gaz en dégageant de la chaleur, et déterminent, en présence de l'air, l'inflammation des gaz et des vapeurs combustibles.

Le noir de platine peut absorber jusqu'à 745 fois son volume d'hydrogène.

Le platine divisé possède la propriété de déterminer des combinaisons par sa seule présence. Nous rappellerons ici les principales réactions qui s'opèrent sous l'influence du noir ou de la mousse de platine.

L'alcool absorbe l'oxygène en présence du noir de platine, et se change en acide acétique :



Le noir de platine, mêlé à des dissolutions alcalines, jouit de la propriété de transformer rapidement tous les sucres, au contact de l'air, en eau et en acide carbonique. (M. Dœbereiner.)

Sous l'influence du platine divisé, plusieurs substances éprouvent des dédoublements ou une combustion qui ne se manifes-

tent, en l'absence de ce métal, qu'à des températures beaucoup plus élevées.

Le deutoxyde d'azote et l'ammoniaque se changent en acide azotique, sous l'influence de la mousse de platine et d'un excès d'oxygène, et réciproquement, les combinaisons de l'azote avec l'oxygène produisent toutes de l'eau et de l'ammoniaque, quand on les décompose par un excès d'hydrogène, en présence du platine divisé. (M. Kuhlmann.)

Berzelius a donné à la force particulière, et d'ailleurs entièrement inconnue, qui produit ces phénomènes, le nom de *force catalytique*.

Le platine divisé perd peu à peu ses propriétés catalytiques, lorsqu'il reste exposé à l'air libre ou qu'on le fait rougir trop fortement. On lui rend toute son énergie en le faisant bouillir avec de l'acide azotique ou de l'ammoniaque, le lavant et le séchant ensuite.

Le platine du commerce n'est pas chimiquement pur et renferme toujours des traces d'osmium et un peu de silicium. Pour se procurer le métal à l'état de pureté, MM. Deville et Debray conseillent de le fondre dans la chaux au milieu d'une atmosphère oxydante. Le métal s'affine et devient aussi doux que le cuivre.

Le platine forme deux oxydes qui ont pour formules : PtO — PtO^2.

(*) PROTOXYDE DE PLATINE. PtO.

Le protoxyde de platine n'est connu qu'à l'état d'hydrate; on l'obtient en précipitant par la potasse le protochlorure de platine; il se dépose sous la forme d'une poudre noire dont une partie reste en dissolution dans la potasse.

Le protoxyde de platine est très-peu stable ; lorsqu'on le met sur des charbons ardents, il se réduit aussitôt. Il se dissout lentement dans les acides azotique, sulfurique, acétique, et les colore en brun. L'acide chlorhydrique bouillant le décompose en bichlorure et en platine métallique; lorsqu'il est récemment précipité, il se dissout dans la potasse et dans la soude.

(*) DEUTOXYDE DE PLATINE. PtO^2.

Cet oxyde est noir à l'état anhydre, son hydrate est d'un jaune brun, et ressemble au peroxyde de fer hydraté.

Il se décompose complétement à une température peu élevée, dégage de l'oxygène, et donne du platine métallique. Les corps combustibles le réduisent très-facilement. Il se dissout dans les principaux acides, et forme des sels colorés en brun.

Il se combine avec les alcalis, les terres et les oxydes métalliques, et forme des sels dans lesquels il joue le rôle d'acide.

On obtient l'oxyde de platine en faisant bouillir le chlorure

de platine avec un excès de potasse jusqu'à ce que le précipité jaune qui s'est formé d'abord, et qui est un chlorure double de platine et de potassium, disparaisse complétement dans un excès d'alcali et en précipitant ensuite par l'acide acétique le platinate de potasse qui s'est formé.

L'hydrate d'oxyde de platine ainsi obtenu est d'un brun jaune ; il se dissout dans la potasse et la soude, et forme avec ces bases des *platinates* qui peuvent cristalliser par l'évaporation. (Frémy.)

(*) PLATINE FULMINANT.

Ce composé correspond probablement à l'argent et à l'or fulminant ; sa composition n'est pas encore connue.

Il est pulvérulent, d'un brun foncé, il ne détone pas par le choc; mais, à une température de 204°, il fait entendre une détonation très-forte. Il est insoluble dans l'eau, dans les acides azotique et chlorhydrique; il se dissout dans l'acide sulfurique.

On peut l'obtenir en décomposant le chlorure de platine ammoniacal par la potasse, ou en précipitant le sulfate de platine par l'ammoniaque et faisant digérer le précipité avec un excès d'ammoniaque.

CARACTÈRES DES SELS DE PLATINE.

(*) SELS DE PROTOXYDE.

Potasse. — Pas de précipité si la dissolution est étendue.

Ammoniaque. — Précipité vert.

Carbonate de potasse. — Précipité brun, qui ne se dépose qu'au bout d'un certain temps.

Carbonate d'ammoniaque. — Pas de précipité.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Azotate de protoxyde de mercure. — Précipité noir.

Protochlorure d'étain. — Coloration brune.

Iodure de potassium. — D'abord coloration rouge et ensuite précipité noir.

Acide sulfhydrique et sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir.

SELS DE DEUTOXYDE.

Ces caractères se rapportent surtout au bichlorure de platine.

Potasse. — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium; ce précipité est soluble à chaud dans un grand excès de potasse.

Soude. — Pas de précipité.

Ammoniaque. — Précipité jaune de chlorure double de platine et d'ammoniaque, soluble dans une grande quantité d'eau

et dans un excès d'ammoniaque, donnant du platine en éponge par la calcination.

(*) *Carbonate de potasse.* — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

(*) *Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité jaune de chlorure de platine ammoniacal.

(*) *Sels de potasse ou d'ammoniaque.* — Précipités jaunes.

(*) *Carbonate de soude.* — Pas de précipité.

(*) *Cyanoferrure de potassium.* — Pas de précipité, la liqueur se colore en jaune verdâtre.

(*) *Cyanoferride de potassium.* — Même réaction.

(*) *Azotate de protoxyde de mercure.* — Précipité jaune rougeâtre.

Sulfate de protoxyde de fer. — Pas de précipité.

Protochlorure d'étain. — Coloration brune très-intense.

(*) *Iodure de potassium.* — Coloration brune et ensuite précipité jaune.

(*) *Tannin.* — Pas de précipité.

Acide sulfhydrique. — D'abord coloration et ensuite précipité de sulfure de platine.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir soluble dans un grand excès de réactif.

Zinc. — Précipité noir de platine métallique.

Les sels de platine sont tous décomposés par la chaleur, et donnent du platine métallique.

Il suffit d'une très-petite quantité d'iridium ou d'osmium pour donner au chlorure ammoniaco-platinique une teinte rougeâtre.

(*) PROTOCHLORURE DE PLATINE. PtCl.

Équiv. = 1675,28 ou 134,02.

Le protochlorure de platine est d'un brun verdâtre, insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air : cependant, lorsqu'on l'expose pendant longtemps à la lumière, il noircit à la surface. Il est insoluble dans les acides azotique et sulfurique : mais il se dissout sensiblement dans l'acide chlorhydrique en se transformant en partie en bichlorure et en platine.

Il est insoluble, surtout à chaud, dans la dissolution de bichlorure de platine.

La chaleur le décompose complétement ; les alcalis forment dans sa dissolution un précipité de protoxyde de platine hydraté.

Ce corps se combine facilement avec les chlorures de sodium, de potassium, et avec le chlorhydrate d'ammoniaque, et forme des composés qu'on peut obtenir cristallisés.

On le prépare en dissolvant du platine dans l'eau régale, en évaporant la liqueur à sec, et chauffant le résidu avec précaution dans un bain d'huile à 200°, jusqu'à ce qu'il soit devenu insoluble dans l'eau.

BICHLORURE DE PLATINE. $PtCl^2$.

Équiv. = 2118,48 ou 169,47.

Le bichlorure de platine est rouge-brun à l'état solide; ses dissolutions sont d'un jaune foncé; il a une saveur styptique, une réaction acide; il est plus soluble à chaud qu'à froid, et donne par l'évaporation une masse brune déliquescente. Il est très-soluble dans l'alcool; il forme avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate de chlorure de platine qui cristallise par le refroidissement et perd son acide par une évaporation prolongée. La chaleur le change d'abord en protochlorure, et ensuite en platine métallique.

L'acide sulfurique forme dans sa dissolution un précipité jaune de bichlorure anhydre.

Le mercure le réduit, même à froid.

On le prépare en dissolvant du platine dans une eau régale formée de 2 p. d'acide chlorhydrique et 1 p. d'acide azotique, et en évaporant à sec pour chasser l'excès d'acide.

Le bichlorure de platine se combine avec presque tous les chlorures, et forme des composés auxquels on a donné le nom de *chloroplatinates*.

(*) CHLORURE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE PLATINE.—CHLOROPLATINATE DE POTASSE. $PtCl^2,ClK$.

On obtient ce composé en précipitant le chlorure de platine par le chlorure de potassium. Il est jaune, à peine soluble dans l'eau: il se dissout dans 144 p. d'eau froide. Il est entièrement insoluble dans l'alcool absolu; il se dissout dans 12083 p. d'alcool à 97°,5 centésim., et dans 1053 p. d'alcool à 55° centésim. Il est plus soluble dans l'eau bouillante ou dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique; il se dépose de sa dissolution en petits cristaux octaédriques. Sa dissolution est neutre aux réactifs colorés. C'est ce composé qui, en raison de son peu de solubilité dans l'eau froide, sert souvent à caractériser les sels de potasse ou les sels de platine.

Il se décompose par la chaleur et laisse un résidu de platine mêlé de chlorure de potassium qu'on peut enlever par l'eau.

Lorsqu'on ajoute à ce sel un chlorure alcalin et qu'on chauffe fortement le mélange, on obtient un résidu de platine en cristaux brillants et réguliers. (M. Jacquelain.)

(*) CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE ET CHLORURE DE PLATINE. — CHLOROPLATINATE D'AMMONIAQUE. $PtCl^3,ClH,AzH^3$.

Ce composé ressemble beaucoup au chloroplatinate de potasse;

il est jaune, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; il cristallise en octaèdres par le refroidissement. Il se décompose par la chaleur, et laisse un résidu de platine spongieux.

Ce corps joue un grand rôle dans la fabrication du platine; c'est à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque qu'on précipite le platine de ses dissolutions; ce composé donne par la calcination le métal pur.

Il faut 26535 parties d'alcool à 77°,5 centésimaux pour dissoudre une seule partie de chloroplatinate d'ammoniaque. Il n'en faut plus que 665 p. quand l'alcool contient 45 p. 100 d'eau. La présence de l'acide chlorhydrique augmente un peu cette solubilité. (M. Frénésius.)

Il existe encore un grand nombre de chloroplatinates; ceux de baryum, de strontium, de magnésium, de calcium, sont solubles et peuvent cristalliser.

Les autres chloroplatinates métalliques sont en général insolubles dans l'eau.

(*) SULFURES DE PLATINE.

On connaît deux sulfures de platine qui correspondent aux deux oxydes et aux deux chlorures, et qui ont pour formule : PtS et PtS^2.

Le protosulfure est noir, insoluble dans l'eau; on l'obtient par voie sèche, en chauffant 2 parties de soufre et 1 partie de platine divisé, ou bien 2 parties de chlorure de platine ammoniacal. (Vauquelin.)

Il se produit par voie humide par l'action de l'acide sulfhydrique ou d'un sulfure alcalin sur le protochlorure de platine.

On prépare le bisulfure par voie humide, en traitant le chlorure de platine, ou le chlorure double de platine et de sodium, par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure alcalin.

Ce sulfure est noir : chauffé en vase clos, il abandonne la moitié de son soufre, et se transforme en protosulfure.

L'acide azotique l'attaque sous l'influence de la chaleur, et le change en sulfate de deutoxyde de platine.

L'action de l'air transforme rapidement en acide sulfurique une partie du soufre qu'il contient.

Il se dissout sensiblement dans les sulfures alcalins, ainsi que dans les alcalis et les carbonates solubles, en formant des sulfosels qui sont décomposés par les acides.

(*) SELS DE PLATINE FORMÉS PAR LA COMBINAISON DU PROTOXYDE ET DU BI-OXYDE DE PLATINE AVEC LES OXACIDES.

Le protoxyde de platine forme des sels incristallisables avec les acides azotique et sulfurique.

L'azotate de bi-oxyde de platine est incristallisable, d'un brun foncé. On le produit en traitant le bi-oxyde de platine par l'acide azotique, ou en décomposant le sulfate de platine par l'azotate de baryte. La dissolution étendue de ce sel est d'un jaune pur.

L'azotate de bi-oxyde de platine prend encore naissance quand on attaque par l'acide azotique des alliages de platine aurifère contenant une grande quantité d'argent. Il forme des sels doubles avec les azotates de potasse et de soude.

On obtient le sulfate de bi-oxyde de platine en chauffant légèrement de l'acide azotique fumant avec du sulfure de platine, et en évaporant le mélange à siccité pour chasser l'excès d'acide azotique. On peut aussi le préparer en décomposant le bichlorure de platine par l'acide sulfurique. Ce sel est noir, amorphe et très-soluble. Il se combine avec les sulfates alcalins.

Les oxydes de platine s'unissent aussi avec l'acide sulfureux et l'acide borique; ces sels sont peu connus.

(*) ALLIAGES DE PLATINE.

Le platine se combine avec un grand nombre de métaux.

On obtient un alliage de platine et de potassium en chauffant ensemble ces deux métaux; cet alliage est décomposé par l'eau et donne naissance à des paillettes noires que l'on considère en général comme un hydrure de platine.

Le fer se combine avec le platine en toutes proportions, et forme des alliages qui se laissent aplatir sous le marteau, et peuvent prendre un beau poli.

Le cuivre et le platine s'unissent très-facilement. Ces alliages peuvent recevoir un très-beau poli, et sont employés quelquefois pour faire des miroirs de télescope.

Le plomb s'unit au platine; aussi ne doit-on jamais fondre du plomb dans un creuset de platine.

On connaît des alliages formés par le platine avec l'étain, le zinc, le bismuth, l'antimoine, l'or, etc.

Quelques-uns des alliages de platine peuvent être utilisés dans les arts. Les deux suivants, par exemple, indiqués par M. Bolzani, ressemblent à l'or, sous le rapport de la couleur, de l'éclat et de la durée :

I.

Platine	3
Cuivre	13

On modifie ces proportions suivant la couleur qu'on veut avoir.

II.

Platine	2
Argent	1
Laiton	2
Nickel	1
Cuivre	5

Le platine spongieux s'unit au mercure, mais ce métal est sans action sur le platine forgé.

L'amalgame de platine, traité par l'acide azotique, donne une dissolution qui contient de l'azotate de bi-oxyde de platine. (M. Levol.)

Le platine et l'argent se combinent aussi en toutes proportions; lorsque l'argent se trouve dans un alliage en quantité suffisante, il rend le platine complétement soluble dans l'acide azotique.

Une très-petite quantité de platine durcit l'argent.

Quand les alliages d'argent contiennent du platine, on ne peut en déterminer le titre exact par la coupellation. Le platine produit une *surcharge* considérable dans les boutons d'essai. Cette surcharge, qui peut être de 10 à 12 millièmes dans les alliages d'argent contenant un cinquième de platine, augmente encore avec la proportion de platine.

Ces alliages sont sujets à la liquation.

(*) EXTRACTION DU PLATINE ET SÉPARATION DES MÉTAUX QUI L'ACCOMPAGNENT.

Le minerai de platine se rencontre dans les sables d'alluvion où l'on trouve de l'or, et, dans certaines localités, des diamants.

Les principales mines exploitées sont celles du Pérou, dans les provinces de Choco, de Novita et de Santa-Rita. Il se rencontre aussi à Barbacoas (Colombie), Mato-Grooso (Brésil), Carthagène (Nouvelle-Grenade), dans la rivière d'Yaki (Saint-Domingue). En 1823 on a découvert du platine en Sibérie, au pied des monts Ourals, et on a signalé récemment le platine dans les sables aurifères et diamantifères de Bornéo.

Le minerai de platine est essentiellement formé de platine, d'iridium, d'osmium, de palladium, de fer, de cuivre et d'osmiure d'iridium.

Il contient en outre du fer chromé, du fer titané, de petites paillettes d'alliages d'or et d'argent, de petites hyacinthes, un peu de mercure et du sable.

Lorsque le minerai de platine a été débarrassé mécaniquement de la plus grande partie des matières étrangères avec lesquelles il est mêlé, on le soumet à plusieurs reprises à l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique en excès et d'acide azotique qui opère la dissolution du platine. On étend cette eau régale d'une petite quantité d'eau, afin qu'elle dissolve le moins possible d'iridium, qui rend le platine cassant. L'action de l'eau régale sur le minerai de platine doit être continuée jusqu'à ce que les liqueurs cessent de se colorer en jaune; elle donne lieu à un dégagement abondant de vapeurs nitreuses et d'acide osmique; ces vapeurs sont entraînées dans une cheminée dont le tirage doit être très-actif, car l'acide osmique est très-délétère.

Le minerai, épuisé par l'eau régale, laisse un résidu qui

contient des paillettes d'osmiure et d'iridium, de l'iridium métallique en poudre noire, et quelquefois des hyacinthes, du fer chromé ou titané et du quartz. Une très-petite quantité de platine peut aussi échapper à l'action de l'eau régale.

La dissolution de platine, après avoir été éclaircie par le repos, est décantée et évaporée presque à siccité. On la précipite ensuite à froid par une dissolution concentrée de sel ammoniac. Elle laisse déposer du chloroplatinate d'ammoniaque.

L'eau mère retient encore un peu de platine en dissolution et des métaux étrangers : on y plonge des lames de fer ; il se forme un dépôt métallique riche en platine. Ce précipité est lavé et traité par de l'eau régale faible qui dissout facilement le platine divisé.

Cette nouvelle liqueur, précipitée comme la première par le sel ammoniac, donne un dépôt de chloroplatinate d'ammoniaque qu'on peut calciner à part ou mêler au premier précipité.

Le chloroplatinate d'ammoniaque, après avoir été lavé avec de l'eau froide pure ou légèrement alcoolisée, est séché et calciné à la température du rouge sombre ; il laisse le platine sous forme spongieuse.

Pour convertir la mousse de platine en platine malléable, et en faire des lames, des barres, des fils, etc., on la réduit en poussière avec les mains, on la délaye dans l'eau et on la fait passer à travers un tamis. Les parties qui restent sur le tamis sont broyées dans un mortier de bois.

On doit éviter l'emploi de corps durs qui *bruniraient* quelques parcelles de platine et les empêcheraient ensuite de prendre de la cohésion.

La *boue de platine* ainsi préparée est introduite dans un cylindre de laiton de forme légèrement conique, qui est fermé à sa partie inférieure par un bouchon d'acier ; on comprime alors lentement la poussière métallique au moyen d'un piston de bois, qui est remplacé ensuite par un piston métallique ; l'eau se sépare du platine, qui devient de plus en plus cohérent ; on le comprime ensuite au moyen d'une forte presse.

Quand la pression a été poussée aussi loin que possible, on ôte le bouchon, on enlève la masse de platine qui a pris beaucoup de densité. On la chauffe peu à peu jusqu'au rouge-blanc dans un creuset de terre, on la porte sur une enclume où on la frappe légèrement avec un lourd marteau. On la fait rougir de nouveau et ensuite on la forge.

MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont substitué à ce mode d'agrégation long et pénible, le procédé de fusion dans un four en chaux vive. Ils ont appliqué la même méthode à la révivification du platine ayant déjà servi. Le métal est introduit peu à peu dans une coupelle de chaux vive fermée par un couvercle de même matière. Un chalumeau à gaz de l'éclairage, alimenté par de l'oxygène, pénètre dans la partie centrale de la voûte de cette espèce de fourneau à réverbère. — Le métal une fois fondu peut être coulé dans une

lingotière en fer au fond de laquelle on a placé une lame de platine, pour empêcher la fusion du moule au moment de la coulée. — La chaux joue dans ces fours un rôle chimique important ; elle agit sur les impuretés dont on a intérêt à débarrasser le platine, c'est un affinage et même un affinage très-complet.

La fusion de 1 kilogramme de platine et son affinage nécessitent la dépense de 55 litres d'oxygène, et du double de gaz d'éclairage, dans l'appareil dont il est fait mention ici.

Avant qu'on connût les procédés actuels de fabrication du platine, un orfévre de Paris, nommé Janetti, était parvenu à retirer ce métal d'un minerai de platine, et à faire des instruments pour les usages des arts et les recherches de laboratoires. Il fondait 3 parties de minerai de platine avec 6 parties d'acide arsénieux et 2 parties de potasse. Il obtenait ainsi un alliage d'arsenic et de platine dont il chassait l'arsenic par le grillage, et qu'il transformait en platine malléable en le forgeant à une température rouge avec des précautions convenables.

(*) COMBINAISONS AMMONIACO-PLATINIQUES.

Le protoxyde de platine peut s'unir à l'ammoniaque de manière à former deux bases bien définies :



PtO,AzH^3 ;
$PtO,2AzH^3$. (M. Reiset.)

Le chlorure de la première base a pour formule $PtCl,AzH^3$; c'est un sel vert, d'une stabilité remarquable ; les acides ne lui enlèvent de l'ammoniaque que par une ébullition prolongée (sel vert de Magnus).

Le bi-oxyde de platine forme aussi deux bases en s'unissant à l'ammoniaque :



PtO^2,AzH^3 ;
$PtO^2,2AzH^3$. (Gerhardt.)

Cette dernière base n'a pas encore été isolée ; mais on l'a obtenue en combinaison avec les acides (sels de Gros, de Raewsky, de Gerhardt).

Chacune des quatre bases précédentes se combine avec un seul équivalent d'acide pour former des sels neutres.

(*) OSMIUM, Os.

Équiv. = 1242,62 ou 99,40.

Ce métal a été découvert en 1803 par Tennant.

Lorsqu'il est précipité de ses dissolutions par des corps orga-

niques, il est souvent bleuâtre; préparé par la calcination du chlorure ammoniaco-osmique, il est d'un gris métallique et ressemble au platine. Si on l'a obtenu en réduisant un mélange de vapeurs d'acide osmique et d'hydrogène, il a une densité de 10 environ. MM. Deville et Debray sont cependant parvenus à obtenir de l'osmium ayant un poids spécifique égal à 21, 4, en chauffant ce métal à la température de fusion du rhodium.

L'osmium se laisse facilement pulvériser. Cependant on peut le réduire en lames; il n'est ni fusible ni volatil.

L'osmium récemment précipité absorbe l'oxygène à la température ordinaire, et se transforme en acide osmique.

Sous l'influence d'une température de 100°, il brûle dans l'oxygène en se changeant en acide osmique.

L'acide azotique concentré le dissout avec dégagement de vapeurs rutilantes, et produit de l'acide osmique. L'osmium se dissout dans l'eau régale.

Il est attaqué par les alcalis et par le nitre, et transformé en osmiate.

Lorsqu'on met une certaine quantité d'osmium sur une feuille de platine, et qu'on l'expose à la flamme extérieure d'une lampe à alcool, le métal se transforme en acide osmique dont l'odeur pénétrante est caractéristique : la flamme de l'alcool s'agrandit et devient plus vive. (Berzelius.)

L'osmium se combine avec l'oxygène en plusieurs proportions et forme les composés suivants :

Nous ne parlerons que des acides osmique et osmieux.

Protoxyde..............	OsO ;
Sesqui-oxyde...........	Os^2O^3 ;
Bi-oxyde................	OsO^2 ;
Acide osmieux..........	OsO^3 ;
Acide osmique..........	OsO^4.

ACIDE OSMIQUE. OsO^4.

Équiv. = 1642,62 ou 131,40.

L'acide osmique est le composé d'osmium le plus remarquable; on l'obtient : 1° en faisant chauffer de l'osmium dans l'air ou dans l'oxygène; 2° en attaquant l'osmium par l'acide azotique; 3° en décomposant un osmiate ou un osmite par les acides.

Propriétés. — L'acide osmique est incolore; il cristallise en longs prismes réguliers, brillants et flexibles. Il a une odeur de raifort très-piquante, qui excite la toux, cause des douleurs aux yeux, paralyse pendant quelque temps le sens de l'odorat. L'acide osmique doit être considéré comme un corps très-dangereux; il agit rapidement sur la peau qu'il recouvre de dartres. Il se liquéfie au-dessous de 100°, et se volatilise ensuite. Il est très-soluble dans l'eau : cette dissolution s'opère cependant assez lentement; l'alcool et l'éther le dissolvent aussi avec

facilité, mais le réduisent au bout de quelques heures. Sa dissolution aqueuse, abandonnée à l'air, s'affaiblit en laissant dégager de l'acide osmique.

Il est décomposé par un grand nombre de corps organiques; il tache la peau et le linge en noir; une dissolution de tannin le réduit complétement en le faisant passer par des teintes bleues et pourpres qui sont souvent d'une grande richesse.

Plusieurs métaux, tels que le zinc, le fer, l'étain, le cuivre, le réduisent complétement et précipitent l'osmium à l'état métallique.

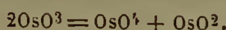
L'acide osmique est un acide très faible; il ne rougit pas la teinture de tournesol, ne décompose pas les carbonates; il se dissout dans les alcalis et donne des sels qui prennent tous une coloration brune sous l'influence d'un excès de base.

Ces sels ne cristallisent pas, et sont en partie décomposés par l'ébullition en dégageant de l'acide osmique.

ACIDE OSMIEUX. OsO^3.

Équiv. = 1542,62 ou 123,40.

L'acide osmieux (1), semblable aux acides azoteux, hyposulfureux, etc., n'a pu être isolé : il n'est connu qu'en combinaison avec les bases; dès qu'on cherche à l'en retirer, il se décompose en acide osmique et en deutoxyde d'osmium :



$$2OsO^3 = OsO^4 + OsO^2.$$

L'osmite de potasse a pour formule : $OsO^3,KO,2HO$; il se produit lorsque l'osmiate de potasse est mis en contact avec un corps avide d'oxygène.

L'osmite de potasse est rose, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, inaltérable dans l'air sec; mais il se change, sous l'influence de l'eau et de l'air, en osmiate alcalin.

Le chlore le transforme en osmiate et en deutoxyde d'osmium.

Les acides, même les plus faibles, le décomposent en précipitant du deutoxyde d'osmium et dégagent de l'acide osmique.

Le chlorhydrate d'ammoniaque décompose à froid l'osmite de potasse, et forme un sel jaune à peine soluble dans l'eau, qui a pour formule : (ClH,AzH^3), (OsO^2,AzH^2). Ce composé doit être considéré comme une combinaison de chlorhydrate d'ammoniaque et d'osmiamide. Lorsqu'on le chauffe dans un courant d'hydrogène, il dégage de l'ammoniaque, du chlorhydrate d'ammoniaque, et laisse un résidu d'osmium métallique.

L'osmium se retire des résidus en grains et en paillettes de la mine de platine, et aussi de l'osmiure d'iridium. L'extraction de l'osmium des résidus platinifères, qui autrefois présen-

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques.*

tait de grandes difficultés, devient très-simple lorsqu'on emploie la *méthode par simple grillage.*

CARACTÈRES DES SELS D'OSMIUM.

Nous donnons ici les caractères des sels que l'on obtient en dissolvant le deutoxyde d'osmium dans les acides, ou en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de chlorure de potassium et d'osmium.

Potasse. — Précipité noir, se formant au bout d'un certain temps, surtout par l'ébullition.

Ammoniaque. — Précipité brun, qui ne se produit pas immédiatement.

Carbonate de potasse. — Précipité brun, qui n'apparaît qu'au bout de quelque temps.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Précipité rouge.

Acide oxalique, cyanoferrure de potassium, cyanoferride de potassium, sulfate de protoxyde de fer. — Pas de précipité.

Protochlorure d'étain. — Précipité brun.

Azotate de protoxyde de mercure. — Précipité blanc jaunâtre.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun jaunâtre, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun jaunâtre, insoluble dans un de excès réactif.

Zinc. — Précipité brun, incomplet, d'osmium métallique.

(*) IRIDIUM. Ir.

Équiv. = 1232,08 ou 98,56.

La découverte de ce métal date de 1803 : elle a été faite simultanément par Tennant et Collet-Descotil. Ses propriétés ont été d'abord examinées par Vauquelin et Fourcroy, ensuite par Berzelius, et plus récemment enfin par MM. Claus, Deville et Debray. On lui a donné le nom d'*iridium* à cause de la variété des couleurs que présentent ses dissolutions.

L'iridium obtenu en calcinant le chlorure double ammoniacal ressemble au platine en éponge, et prend un éclat métallique quand on le frotte avec un corps dur. La densité de l'iridium fondu a été trouvée égale à 21,15 par MM. Deville et Debray. Elle serait donc la même que celle du platine.

Il n'est ni ductile ni malléable; il est complétement fixe et infusible au feu de forge.

On ne peut le fondre dans l'appareil qui sert à la fusion du platine qu'en employant le mélange d'hydrogène et d'oxygène; il roche comme le platine.

Les acides, et même l'eau régale, ne dissolvent pas sensiblement l'iridium; cependant il est attaqué facilement par l'eau régale lorsqu'il se trouve allié au platine.

Les alcatis et le nitre l'oxydent sous l'influence de la chaleur; il en est de même du bisulfate de potasse; il est attaqué par le chlore, qui le transforme en protochlorure. Il s'allie avec la plupart des métaux, et paraît avoir surtout une grande affinité pour l'osmium.

L'iridium se combine avec l'oxygène en quatre proportions et forme les oxydes suivants :

Protoxyde............	IrO;
Sesqui-oxyde..........	Ir^2O^3;
Bi-oxyde..............	IrO^2;
Acide iridique.........	IrO^3.

Ces oxydes, obtenus par voie indirecte, sont irréductibles par la chaleur.

Ces composés sont sans intérêt.

CARACTÈRES DES SELS D'IRIDIUM FORMÉS PAR LE DEUTOXYDE.

Potasse. — Un excès de potasse décolore la liqueur et ne produit qu'un faible précipité noir. Lorsqu'on expose la dissolution à l'air, elle prend bientôt une teinte d'un très-beau bleu.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge-brun qui se dissout ensuite peu à peu; la liqueur se colore alors en bleu au contact de l'air.

Carbonate d'ammoniaque. — Coloration bleue qui se produit sous l'influence de l'air.

Cyanoferrure de potassium. — Ce réactif décolore la liqueur.

Sulfate de protoxyde de fer. — Même réaction.

Protochlorure d'étain. — Précipité brun clair.

Acide sulfhydrique. — Ce réactif décolore d'abord la liqueur et forme ensuite un précipité brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, complétement soluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité d'iridium métallique sous la forme d'une poudre noire.

Sels ammoniacaux. — Précipité brun très-foncé, soluble dans l'acide sulfureux.

(*) RHODIUM. Rh.

Équiv. = 651,96 ou 52,16.

Ce métal a été découvert en 1804 par Wollaston, qui lui

a donné le nom de *rhodium*, à cause de la couleur rose de ses sels.

Il est d'un gris blanc, ductile, mais beaucoup moins que le platine; il est très-dur; c'est après l'iridium le moins fusible des métaux; il se ramollit à peine au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Sa densité est égale à 10,64; quand le métal est bien pur et qu'il a été fondu, elle devient de 12,1.

Le platine brut contient de 1 à 3 pour 100 de rhodium.

Le rhodium ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire; mais, au rouge, il s'oxyde et se transforme en un oxyde intermédiaire.

Lorsqu'il est pur, il est inattaquable par les oxydes les plus forts, même par l'eau régale; mais il se dissout facilement dans l'eau régale lorsqu'il est allié à d'autres métaux.

Le nitre et la potasse le transforment en sesqui-oxyde. Le bisulfate de potasse attaque le rhodium et produit du sulfate double de rhodium et de potasse.

Pour extraire le rhodium des résidus platinifères, on commence par séparer, au moyen du nitre, la plus grande partie de l'iridium qui se trouve dans ces résidus, puis on les mélange avec un grand excès de chlorure de rhodium; le tout est introduit dans un tube de verre, et soumis à l'action du chlore sec. La température du tube ne doit pas dépasser le rouge sombre; il se forme du chlorure double de sodium et de rhodium. La masse, reprise par l'eau, donne une liqueur d'un rouge foncé qui, par l'évaporation, abandonne des cristaux octaédriques violets du chlorure double mentionné. Ces cristaux renferment 29 pour 100 de rhodium. Pour en retirer ce métal, on peut d'abord réduire le sel par le zinc ou bien le calciner dans un courant d'hydrogène. On peut également le traiter par du sel ammoniac en dissolution concentrée; la liqueur évaporée donne de beaux prismes de chlorure double ammoniacal, qui laissent par la calcination, du rhodium métallique pur. (Frémy.)

Les combinaisons du rhodium avec l'oxygène sont, d'après M. Claus, au nombre de quatre, savoir :

Protoxyde de rhodium.............	RhO;
Sesqui-oxyde..........................	Rh^2O^3;
Bi-oxyde	RhO^2;
Acide iridique........................	RhO^3.

CARACTÈRES DES SELS DE SESQUI-OXYDE DE RHODIUM.

Ces sels sont ordinairement colorés en rose; ils se comportent de la manière suivante avec les réactifs.

Potasse. — Précipité jaune-brun d'oxyde hydraté qui ne se dépose que par l'ébullition.

Ammoniaque. — Précipité jaune de rhodate d'ammoniaque qui ne se forme pas immédiatement.

Carbonates de potasse et d'ammoniaque. — Précipité jaune qui se produit au bout de quelque temps.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium, phosphates de soude, acide oxalique, sulfate de protoxyde de fer. — Pas de précipité.

Protochlorure d'étain. — Coloration rouge.

Iodure de potassium. — Même réaction.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun se formant lentement.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité noir de rhodium métallique.

Hydrogène. — Réduit à froid les dissolutions de rhodium.

Acide sulfureux. — Précipité jaune pâle.

(*) PALLADIUM. Pd.

Équiv. = 665,47 ou 53,23.

Ce métal fut découvert en 1803 par Wollaston. Il est d'un blanc gris qui rappelle plutôt la couleur de l'argent que celle du platine. Sa densité est 11,3 lorsqu'il est fondu, et 11,86 quand il a été laminé ou martelé. Il fond facilement au chalumeau à gaz; dans ce cas, il bouillonne et brûle en lançant des étincelles; il s'agglutine à la chaleur d'un rouge vif; on peut alors le marteler et le souder sur lui-même. Le palladium peut être fondu dans un creuset de Hesse à un violent feu de forge ; il se liquéfie au moment même où le creuset commence lui-même à fondre (M. Bréant). Il entre facilement en fusion quand on le soumet à l'action d'une pile énergique.

Lorsqu'on chauffe le palladium au contact de l'air, il devient bleu; cette coloration est due à la production d'une petite quantité d'oxyde qui se réduit ensuite lorsqu'on élève la température.

Le palladium ne décompose l'eau dans aucune circonstance. Les acides azotique et sulfurique concentrés, et même l'acide chlorhydrique, le dissolvent sous l'influence de la chaleur ; il est attaqué rapidement par l'eau régale.

Le palladium est oxydé au rouge par un mélange de potasse et de nitre; il l'est aussi par le sulfate de potasse.

Il se combine directement avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, le chlore; c'est de tous les métaux celui qui a le plus d'affinité pour le cyanogène.

Il s'allie à un grand nombre de métaux en produisant quelquefois un dégagement subit de lumière.

Le carbure de palladium se forme avec une facilité remarquable; il suffit en effet de chauffer une lame de palladium dans la flamme d'une lampe à alcool pour la voir se recouvrir d'une végétation charbonneuse, qui est du carbure de palladium.

On prépare ordinairement le palladium en plongeant une

lame de zinc dans la dissolution du minerai de platine dans l'eau régale. Il se forme un dépôt noir composé de palladium, de rhodium, de platine, d'iridium, d'or, de plomb et de cuivre.

Ce dépôt est traité par l'acide azotique faible qui dissout le cuivre et le plomb ; le résidu est dissous dans l'eau régale : on neutralise la dissolution par le carbonate de soude, et l'on y ajoute du cyanure de mercure qui sépare le palladium sous la forme d'un précipité blanc. Le cyanure de palladium ainsi formé donne par la calcination du palladium pur.

Le palladium est employé pour faire des graduations sur des instruments de précision. Il présente l'avantage d'être aussi blanc que l'argent, et de ne pas noircir par les émanations sulfureuses.

Le palladium a été employé quelquefois à frapper des médailles ; uni à l'argent, il forme un alliage qui sert aux dentistes.

Le palladium se combine avec l'oxygène en deux proportions: on connaît un protoxyde qui a pour formule : PdO, et un deutoxyde qui a pour composition : PdO^2.

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXYDE DE PALLADIUM.

Les sels de protoxyde de palladium sont d'un brun rouge ; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité jaune-brun de sous-sel, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité couleur de chair.

Carbonate de potasse. — Précipité brun.

Phosphate de soude. — Précipité brun.

Cyanoferrure de potassium. — D'abord il ne se forme pas de précipité, et au bout de quelque temps la liqueur se prend en gelée.

Cyanoferride de potassium. — Même réaction.

Cyanure de mercure. — Précipité blanc de cyanure de palladium.

Sulfate de protoxyde de fer. — Pas de précipité quand les liqueurs sont suffisamment étendues.

Protochlorure d'étain. — Précipité noir, et la liqueur devient verte.

Iodure de potassium. — Précipité noir.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité de palladium métallique sous la forme d'une poudre noire.

CYANURE DE PALLADIUM. PdCy.

Équiv. = 990,47 ou 79,23.

Le cyanogène a une telle affinité pour le palladium que le

cyanure de mercure précipite le palladium de toutes ses dissolutions, et le sépare des métaux avec lesquels il est mélangé.

Le cyanure de palladium est blanc, se décompose par la calcination et laisse un résidu de palladium. Il se combine avec le cyanure de potassium et forme un cyanure double, soluble et cristallin ; il s'unit également avec le cyanhydrate d'ammoniaque. La présence d'un excès d'acide dans la liqueur empêche la précipitation d'un sel de palladium par le cyanure de mercure.

(*) RUTHÉNIUM. Ru.

Équiv. = 650 ou 52.

Ce métal, entrevu par M. Osann en 1828, a été découvert, par M. Claus, dans les minerais de platine et principalement dans l'osmiure d'iridium, qui en contient quelquefois 5 à 6 pour 100.

Le ruthénium présente une grande analogie avec l'iridium ; il est, comme lui, cassant, réfractaire et à peine attaquable par l'eau régale.

On parvient à fondre le ruthénium au moyen du chalumeau à gaz détonant en plaçant le métal à 1 ou 2 millimètres de l'extrémité du tube.

Le ruthénium fondu a une densité comprise entre 11 et 11,4 ; elle ne dépasse pas 8,6 pour le métal poreux n'ayant pas encore subi la fusion.

Il absorbe l'oxygène au rouge, et produit un oxyde irréductible par la chaleur.

On obtient le ruthénium à l'état métallique en calcinant l'une ou l'autre des combinaisons que forment avec l'ammoniaque le bichlorure et le sesquichlorure de ruthénium.

Le ruthénium forme comme l'osmium, son isomorphe, cinq combinaisons avec l'oxygène ; elles ont pour formules :

Protoxyde de ruthénium............	RuO ;
Sesqui-oxyde....................	Ru^2O^3 ;
Bi-oxyde........................	RuO^2 ;
Acide ruthénique................	RuO^3 ;
Acide perruthénique.............	RuO^4.

M. Claus.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE RUTHÉNIUM.

La combinaison saline, sous laquelle on obtient le plus fréquemment le ruthénium en dissolution, est le sesquichlorure. Cette dissolution se comporte avec les principaux réactifs de la manière suivante :

Hydrate de potasse. — Précipité noir d'hydrate de sesquioxyde de ruthénium.

Ammoniaque. — Même réaction.

Phosphate de soude. — Précipité brun noirâtre, insoluble dans un excès de réactif.

Borax. — Pas de précipité; mais la liqueur devient d'un jaune vert. A chaud, il se précipite du sesquioxyde de ruthénium hydraté.

Azotate d'argent. — Précipité noir. La liqueur surnageante est rose.

Azotate de protoxyde de mercure. — Précipité rouge.

Acétate de plomb. — Précipité rouge-pourpre foncé.

Formiate de soude. — La liqueur se décolore à chaud sans qu'il se dépose de ruthénium métallique.

Ferrocyanure de potassium. — La liqueur se décolore également tout d'abord ; mais elle devient verte peu après.

Ferricyanure de potassium. — Coloration rouge-brun.

Sulfocyanure de potassium. — La liqueur prend au bout de quelque temps une coloration rouge. A chaud, on obtient un beau violet. Cette réaction est une des plus caractéristiques du ruthénium.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun noirâtre.

Iodure de potassium. — Précipité tardif, et avec l'aide de la chaleur de sesqui-iodure noir de ruthénium.

Zinc. — Le zinc colore d'abord la dissolution en bleu d'azur ; ensuite il se précipite du ruthénium et la liqueur se décolore.

CHLORURES DE RUTHÉNIUM.

Le protochlorure de ruthénium RuCl est noir, cristallin, insoluble dans l'eau et dans les acides ; les alcalis le décomposent incomplétement.

On l'obtient en chauffant au rouge le ruthénium dans un courant de chlore.

Le sesquichlorure Ru^2Cl^3 se présente sous la forme d'une masse brune-jaune, cristalline, très-déliquescente. On le prépare en précipitant par un acide une dissolution de ruthéniate de potasse, traitant par l'acide chlorhydrique l'oxyde noir obtenu et évaporant à sec.

Le sesquichlorure de ruthénium s'unit directement à 2 équivalents de chlorure de potassium ou de chlorhydrate d'ammoniaque, et produit des précipités cristallins d'un brun foncé, à peine solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool.

Le bichlorure de ruthénium ne paraît pas exister à l'état de liberté; mais il forme un sel double avec le chlorure de potassium.

L'acide sulfhydrique donne, dans les dissolutions de sesquichlorure de ruthénium, un précipité de sesquisulfure qui est brun, et la liqueur prend une belle couleur bleue.

THALLIUM. Tl.

Équiv. = 2550 ou 204.

En mars 1861 M. Crookes annonça qu'un dépôt sélénifère du Hartz, soumis à l'analyse spectrale, lui avait présenté une raie verte caractéristique, révélant l'existence d'un nouveau corps élémentaire. Il proposa de donner à ce corps le nom de *thallium*, du mot latin *thallus*, fréquemment employé pour exprimer la riche teinte verte d'une végétation jeune et vigoureuse. M. Crookes avait trouvé ce corps dans les produits d'un échantillon de soufre de Lipari et dans ceux d'une pyrite d'Espagne.

M. Lamy, de son côté, a le premier isolé le thallium et établi qu'il est, non pas un métalloïde analogue au sélénium ou au tellure, comme le pensait M. Crookes, mais bien un véritable métal.

Le thallium, par la plupart de ses propriétés physiques, se rapproche beaucoup du plomb. Doué d'un vif éclat métallique dans une coupure fraîche, il paraît jaune lorsqu'on le frotte contre un corps dur ; mais cette teinte est due à une oxydation.

Le caractère saillant du thallium, celui qui l'a fait découvrir et qui lui a valu son nom, est la belle raie verte unique qui compose son spectre, et la belle coloration verte qu'il communique à la flamme de l'alcool ou du gaz.

Le tableau suivant fait connaître les principales propriétés physiques du thallium, et fait ressortir l'analogie qu'il présente avec le plomb.

PLOMB.	THALLIUM.
Blanc bleuâtre.	Blanc bleuâtre.
Mou, malléable, peu tenace.	Mou, malléable, très-peu tenace.
Tache le papier en gris bleuâtre.	Tache le papier en gris jaunâtre.
Densité = 11,44.	Densité = 11,862.
Fusible à 335°.	Fusible à 290°.
Volatil au rouge-blanc.	Volatil au rouge blanc.
Chaleur spécifique = 0,0314.	Chaleur spécifique = 0,033.
Mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.	Mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.
Diamagnétique.	Diamagnétique.

Le chlore attaque rapidement le thallium à une température de 300 degrés. L'iode, le brome, le soufre, le phosphore, s'unissent au thallium pour constituer des iodures, bromures, sulfures, phosphures analogues aux composés correspondants du plomb.

Les acides azotique et sulfurique sont ceux qui attaquent le thallium avec le plus d'énergie.

Les combinaisons du thallium sont vénéneuses ; le sulfate est même un poison énergique. (M. Lamy.)

Préparation du thallium. — On peut obtenir le thallium cristallisé, par une méthode très-simple, et qui offre l'avantage de pouvoir être appliquée en grand.

Les boues ou dépôts des chambres de plomb, toujours fortement imprégnées d'acide sulfurique, sont calcinées dans des fours appropriés pour condenser l'acide qui se dégage. On transforme ainsi les composés insolubles en sulfate soluble. On reprend par l'eau, le sulfate de thallium s'y dissout; deux ou trois cristallisations successives donnent du sulfate de thallium pur en beaux cristaux prismatiques.

Rien de plus simple que d'extraire le métal de ce sel. Plongeons dans la dissolution des baguettes de zinc pur, et nous voyons presque aussitôt ces baguettes se recouvrir de lamelles cristallines brillantes : c'est le thallium. Il forme autour du zinc des gaînes non adhérentes, faciles à enlever, qu'on lave, que l'on éponge et enfin que l'on fond dans un tube traversé par un courant d'hydrogène ou dans un creuset avec un peu de cyanure de potassium ; on obtient ainsi un culot de thallium. (M. Lamy.)

On connaît deux degrés d'oxydation du thallium : le protoxyde TlO et le peroxyde TlO^3, qui se présente soit à l'état brun, soit à l'état noir.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE THALLIUM.

Sels de protoxyde.

Acide chlorhydrique. — Précipité blanc caillebotté, très-peu soluble.

Iodure de potassium. — Précipité jaune d'iodure de thallium insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Pas de réaction apparente dans une solution acide ou neutre ; dans une liqueur alcaline, au contraire, il se forme un précipité noir de sulfure de thallium. Ce caractère le fait reconnaître d'une manière certaine du plomb, qui est précipitable dans les solutions acides, et permet de le séparer de ce métal.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir.

Permanganate de potasse. — Précipité brun foncé de peroxyde de manganèse, et de peroxyde de thallium.

Sels de peroxyde.

Potasse. Carbonates alcalins. — Précipité brun, gélatineux si la solution est concentrée.

Ammoniaque. — Même réaction, si, toutefois, la liqueur ne contient pas d'acide tartrique.

Acide chlorhydrique. Chlorures alcalins. — Pas de précipité, ou précipité légèrement cristallin.

Iodure de potassium. — Précipité noir d'iode libre mêlé de protoïodure de thallium.

Ferricyanure de potassium.— Précipité jaune verdâtre.
Acide oxalique. — Précipité blanc, assez dense, d'oxalate de thallium.
Acide arsénique. — Précipité jaune très-gélatineux.

RUBIDIUM ET CŒSIUM.

C'est en examinant des résidus de lépidolithe, dont on avait extrait la lithine, et des sels résultant de l'évaporation de l'eau minérale de Dürckheim, que MM. Kirchhoff et Bunsen ont été mis sur la trace de ces nouveaux métaux alcalins.

Le rubidium a été isolé par M. Bunsen par un procédé tout à fait semblable à celui que l'on emploie pour préparer le potassium et le sodium ; c'est-à-dire en décomposant par la chaleur un mélange intime de charbon et de carbonate de rubidium, rendu moins fusible par l'addition d'un peu de chaux. Ce métal a l'aspect brillant de l'argent, sa densité est égale à 1,516 ; il fond à 38°5 et se volatilise au rouge. Les propriétés chimiques sont les mêmes que celles du potassium, mais elles sont plus énergiques. Les cinq métaux alcalins : lithium, sodium, potassium, rubidium et cœsium, s'accompagnent généralement dans le sein de la terre et dans les eaux minérales.

Le cœsium n'a pas encore été isolé.

Le rubidium et le cœsium se rencontrent dans la nature en très-petites quantités. De quatre-vingt mille kilogrammes d'eau minérale de Dürckheim, MM. Bunsen et Kirchhoff ont retiré douze grammes seulement de chlorure de cœsium.

L'équivalent du rubidium a été fixé par M. Bunsen à 1067 (ou 85,36).

L'équivalent du cœsium est 1662,95 (ou 133).

INDIUM.

En examinant au spectroscope le chlorure de zinc (retiré de la blende de Freyberg) dans le but d'y rechercher le thallium, MM. Reech et Richter n'obtinrent pas de raie verte, mais une raie *indigo*, non encore observée.

Présumant avoir rencontré un nouveau métal, ils cherchèrent à l'isoler et l'obtinrent, quoiqu'en très-petite quantité, à l'état de chlorure, d'hydrate, d'oxyde et à l'état libre ; la raie indigo se manifesta alors avec tant d'éclat et de persistance, qu'ils n'hésitèrent plus à croire à l'existence du nouveau métal auquel ils ont donné le nom d'*indium*.

Ce métal est d'un blanc d'argent, et conserve son éclat métallique dans l'air et dans l'eau bouillante, il est plus mou et plus métallique que le plomb, et fond à la même température que ce dernier métal. Sa densité est comprise entre 7,11 et 7,27 à 20°4, et 7,36 à 15°.

L'indium peut être obtenu à l'état métallique, en réduisant

son oxyde par l'hydrogène, et fondent les globules obtenus avec du cyanure de potassium.

MOLYBDÈNE. Mb.

Équiv. = 575,83 ou 46,06.

L'acide molybdique fut préparé, pour la première fois, par Scheele, en 1778, au moyen du sulfure de molybdène natif, qu'on avait confondu jusqu'alors avec la plombagine.

Le molybdène fut retiré quelques années plus tard, de l'acide molybdique, par Hielm et par Pelletier, puis étudié par Berzelius.

Le molybdène est blanc, il a l'apparence de l'argent mat, et peut être poli. Sa densité est 8,615. Il entre difficilement en fusion.

L'acide azotique attaque vivement le molybdène, et le change en acide molybdique. L'acide sulfurique concentré agit sur le molybdène, à l'aide de la chaleur, et dégage de l'acide sulfureux. L'eau régale le dissout aisément. Le nitre le transforme rapidement en molybdate de potasse à l'aide de la chaleur. Si l'on fait passer du chlore gazeux sur le métal chauffé, il se transforme en chlorure volatil.

On prépare le molybdène en réduisant l'acide molybdique par le charbon ou l'hydrogène à une température rouge.

Le molybdène se combine en trois proportions avec l'oxygène, et forme deux bases salifiables qui ont pour formules : MbO et MbO^2, et un acide représenté par MbO^3.

ACIDE MOLYBDIQUE. MbO^3.

Équiv. = 875,83 ou 70,06.

Cet acide est blanc et devient jaune par la calcination : il peut être obtenu cristallisé en aiguilles soyeuses et brillantes. Sa densité est 3,5.

L'acide molybdique est un peu soluble dans l'eau, qui en prend 1/570 de son poids à la température ordinaire ; il est beaucoup plus soluble à chaud.

On prépare l'acide molybdique au moyen du sulfure de molybdène, que l'on trouve dans la nature.

Il suffit de griller ce corps pendant un certain temps, ou de l'oxyder par l'acide azotique, pour le transformer en acide molybdique impur. On purifie l'acide molybdique, en le faisant entrer en combinaison avec les bases et principalement avec l'ammoniaque, et en décomposant le molybdate d'ammoniaque par un acide qui donne de l'acide molybdique pur.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE MOLYBDÈNE.

(*Sels au minimum.*)

Les sels de protoxyde de molybdène sont noirs ou pourpres; ils sont plus stables que les sels de deutoxyde. Ils présentent avec les réactifs les caractères suivants :

Potasse. — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium. — Précipité brun.

Sulfhydrure d'ammoniaque. — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir, ne se formant que lentement.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BIOXYDE DE MOLYBDÈNE.

Les sels de bi-oxyde de molybdène sont noirs à l'état anhydre, et rouges quand ils contiennent de l'eau de cristallisation.

Les sels insolubles dans l'eau se dissolvent aisément dans les alcalis, en formant des molybdates.

Potasse. — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium. — Précipité brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif. Cette dissolution est précipitée en jaune par l'acide chlorhydrique.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun, se formant avec lenteur.

FIN DU TOME DEUXIÈME.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME DEUXIÈME

FIN DE LA TABLE DE LA DEUXIÈME PARTIE.

CORBEIL. — TYPOGRAPHIE DE CRÉTÉ.

